

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-110592

(43)Date of publication of application : 28.04.1997

(51)Int.Cl. C30B 29/06
C01G 1/00
C01G 3/00
C30B 29/22
H01L 27/108
H01L 21/8242
H01L 39/02
H01L 39/24
// H01L 21/316

(21)Application number : 08-217884

(71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 31.07.1996

(72)Inventor : YANO YOSHIHIKO
NOGUCHI TAKAO

(30)Priority

Priority number : 07219850 Priority date : 04.08.1995 Priority country : JP

(54) THIN LAMINATED FILM, SUBSTRATE FOR ELECTRONIC DEVICE, ELECTRONIC DEVICE AND PRODUCTION OF THIN LAMINATED FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a C surface-singly oriented epitaxial film by forming a perovskite type or tungsten bronze type dielectric material film on a thin film consisting mainly of ZrO₂ and formed on a semiconductor single crystal substrate.

SOLUTION: One or more epitaxial thin films containing zirconium oxide or the zirconium oxide stabilized with a rare earth metal element (including Sc and Y) are formed on a silicon single crystal substrate having e.g. a Si (100) surface on the surface. An epitaxial film of perovskite type or tungsten bronze type dielectric material is formed on the oxide thin film. Thereby, the laminated thin film formed from the perovskite type or tungsten bronze type dielectric substance and having an oriented thin film subjected to a C surface single orientation in parallel to the flat surface of the substrate, and an electronic device substrate provided with the laminated thin film, and an electronic device provided with the laminated thin film are obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 03.09.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 14.08.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3310881

[Date of registration] 24.05.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-110592

(43)Date of publication of application : 28.04.1997

(51)Int.CI. C30B 29/06 C01G 1/00 C01G 3/00
C30B 29/22 H01L 27/108 H01L 21/8242
H01L 39/02 H01L 39/24 // H01L 21/316

(21)Application number : 08-217884

(71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 31.07.1996

(72)Inventor : YANO YOSHIHIKO NOGUCHI TAKAO

(30)Priority

Priority number : 07219850

Priority date : 04.08.1995

Priority country : JP

(54) THIN LAMINATED FILM, SUBSTRATE FOR ELECTRONIC DEVICE,
ELECTRONIC DEVICE AND PRODUCTION OF THIN LAMINATED FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a C surface-singly oriented epitaxial film by forming a perovskite type or tungsten bronze type dielectric material film on a thin film consisting mainly of ZrO₂ and formed on a semiconductor single crystal substrate. SOLUTION: One or more epitaxial thin films containing zirconium oxide or the zirconium oxide stabilized with a rare earth metal element (including Sc and Y) are formed on a silicon single crystal substrate having e.g. a Si (100) surface on the surface. An epitaxial film of perovskite type or tungsten bronze type dielectric material is formed on the oxide thin film. Thereby, the laminated thin film formed from the perovskite type or tungsten bronze type dielectric substance and having an oriented thin film subjected to a C surface single orientation in parallel to the flat surface of the substrate, and an electronic device substrate provided with the laminated thin film, and an electronic device provided with the laminated thin film are obtained.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-110592

(43) 公開日 平成9年(1997)4月28日

(51) Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 3 0 B 29/06	5 0 4		C 3 0 B 29/06	5 0 4 A
C 0 1 G 1/00			C 0 1 G 1/00	S
	3/00	Z A A		3/00 Z A A
C 3 0 B 29/22	5 0 1		C 3 0 B 29/22	5 0 1 Z
H 0 1 L 27/108			H 0 1 L 39/02	Z A A W
審査請求 未請求 請求項の数41 F D (全 33 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平8-217884

(22) 出願日 平成8年(1996)7月31日

(31) 優先権主張番号 特願平7-219850

(32) 優先日 平7(1995)8月4日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003067

ティーディーケー株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72) 発明者 矢野 義彦

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内

(72) 発明者 野口 隆男

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内

(74) 代理人 弁理士 石井 陽一

(54) 【発明の名称】 積層薄膜、電子デバイス用基板、電子デバイスおよび積層薄膜の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 c面単一配向の単純ペロブスカイト型またはタングステンブロンズ型の材料から構成されるc面単一配向薄膜を有する積層薄膜、この積層薄膜を備えた電子デバイス用基板、電子デバイスおよび前記積層薄膜の製造方法を提供する。

【解決手段】 半導体単結晶基板上に酸化物薄膜が形成されており、この酸化物薄膜は酸化ジルコニウムまたは希土類金属元素 (S cおよびYを含む) により安定化された酸化ジルコニウムを主成分としたエピタキシャル薄膜を少なくとも1層含み、この酸化物薄膜上にペロブスカイト型またはタングステンブロンズ型の誘電体材料で形成され、基板表面と平行にc面単一配向した配向薄膜を備える積層薄膜。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 半導体単結晶基板上に酸化物薄膜が形成されており、この酸化物薄膜は酸化ジルコニウムまたは希土類金属元素（ScおよびYを含む）により安定化された酸化ジルコニウムを主成分としたエピタキシャル薄膜を少なくとも1層含み、この酸化物薄膜上にペロブスカイト型またはタングステンブロンズ型の誘電体材料で形成され、基板表面と平行にc面単一配向した配向薄膜を備える積層薄膜。

【請求項2】 前記ペロブスカイト型またはタングステンブロンズ型の誘電体材料が、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、ジルコンチタン酸鉛（PZT）、ニオブ酸ストロンチウムバリウム（SBN）またはニオブ酸バリウム鉛（PBN）である請求項1の積層薄膜。

【請求項3】 前記配向薄膜がエピタキシャル膜である請求項1または2の積層薄膜。

【請求項4】 前記半導体単結晶基板がSi（100）面を表面に有するSi単結晶基板であって、前記配向薄膜とSi単結晶基板の結晶軸方位関係がペロブスカイトまたはタングステンブロンズ[100]//Si[010]である請求項3の積層薄膜。

【請求項5】 Si（100）面を表面に有するSi単結晶で形成されたSi単結晶基板上に、ペロブスカイト型またはタングステンブロンズ型の材料で形成され、エピタキシャル膜であり、結晶軸方位関係がペロブスカイトまたはタングステンブロンズ[100]//Si[010]である配向薄膜を備える積層薄膜。

【請求項6】 前記ペロブスカイト型またはタングステンブロンズ型の材料が、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、ジルコンチタン酸鉛（PZT）、ニオブ酸ストロンチウムバリウム（SBN）またはニオブ酸バリウム鉛（PBN）である請求項5の積層薄膜。

【請求項7】 前記Si単結晶基板と配向薄膜との間に酸化ジルコニウムまたは希土類金属元素（ScおよびYを含む）により安定化された酸化ジルコニウムを主成分とするエピタキシャル薄膜を少なくとも1層含む酸化物薄膜が介設されている請求項5または6の積層薄膜。

【請求項8】 半導体単結晶基板上に、タングステンブロンズ型材料で形成されたエピタキシャル膜である配向薄膜を備える積層薄膜。

【請求項9】 前記タングステンブロンズ型材料が、ニオブ酸ストロンチウムバリウム（SBN）またはニオブ酸バリウム鉛（PBN）である請求項8の積層薄膜。

【請求項10】 前記半導体単結晶基板が、Si（100）面を表面に有するSi単結晶基板である請求項8または9の積層薄膜。

【請求項11】 前記半導体単結晶基板と配向薄膜との間に、酸化ジルコニウムまたは希土類金属元素（ScおよびYを含む）により安定化された酸化ジルコニウムを主成分とするエピタキシャル薄膜を少なくとも1層含む

酸化物薄膜が介設されている請求項8～10のいずれかの積層薄膜。

【請求項12】 酸化ジルコニウムまたは希土類金属元素（ScおよびYを含む）により安定化された酸化ジルコニウムを主成分とし、半導体単結晶基板上に形成された第1のエピタキシャル膜と、この第1のエピタキシャル膜上に直接形成されたペロブスカイト型材料による第2のエピタキシャル膜である配向薄膜とを含む酸化物薄膜を有する積層薄膜。

【請求項13】 前記第2のエピタキシャル膜のペロブスカイト型材料が、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウムまたはこれらの固溶体を主成分とする請求項12の積層薄膜。

【請求項14】 前記半導体単結晶基板がSi（100）面を表面に有するSi単結晶基板であって、このSi単結晶基板と配向薄膜の結晶軸方位関係がペロブスカイト[100]//Si[010]である請求項12または13の積層薄膜。

【請求項15】 Si（100）面を表面に有するSi単結晶基板上に、金属または導電性酸化物で形成され、基板表面と平行にc面またはa面単一配向したエピタキシャル膜である導電性配向薄膜を備える積層薄膜。

【請求項16】 前記金属がPt、Ir、Os、Re、Pd、RhおよびRuのうちの少なくとも1種を含む金属であり、前記導電性酸化物がInを含む酸化物またはペロブスカイト酸化物である請求項15の積層薄膜。

【請求項17】 前記Si単結晶基板と導電性配向薄膜との間に、酸化ジルコニウムまたは希土類金属元素（ScおよびYを含む）により安定化された酸化ジルコニウムを主成分とするエピタキシャル薄膜を少なくとも1層含む酸化物薄膜が介設されている請求項15または16の積層薄膜。

【請求項18】 Si（100）面を表面に有するSi単結晶基板上に、金属または導電性酸化物で形成され、基板表面と平行にc面またはa面単一配向したエピタキシャル膜である導電性配向薄膜、およびこの導電性配向薄膜上に、ペロブスカイト型またはタングステンブロンズ型材料により形成された配向薄膜を備える積層薄膜。

【請求項19】 前記金属がPt、Ir、Os、Re、Pd、RhおよびRuのうちの少なくとも1種を含む金属であり、前記導電性酸化物がInを含む酸化物またはペロブスカイト酸化物である請求項18の積層薄膜。

【請求項20】 前記配向薄膜のペロブスカイト型またはタングステンブロンズ型材料が、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、ジルコンチタン酸鉛（PZT）、ニオブ酸ストロンチウムバリウム（SBN）またはニオブ酸バリウム鉛（PBN）である請求項18または19の積層薄膜。

【請求項21】 前記配向薄膜がエピタキシャル膜である請求項18～20のいずれかの積層薄膜。

【請求項22】 前記Si基板と配向薄膜の結晶軸方位関係がペロブスカイトまたはタングステンブロンズ[100]//Si[010]である請求項21の積層薄膜。

【請求項23】 前記Si単結晶基板、導電性配向薄膜および配向薄膜の間の面方位関係が、ペロブスカイトまたはタングステンブロンズ(001)//導電性薄膜(001)//Si(100)である請求項18~22のいずれかの積層薄膜。

【請求項24】 前記Si単結晶基板と導電性配向薄膜との間に、酸化ジルコニウムまたは希土類金属元素(ScおよびYを含む)により安定化された酸化ジルコニウムを主成分とするエピタキシャル薄膜を少なくとも1層含む酸化物薄膜を介した請求項18~23のいずれかの積層薄膜。

【請求項25】 前記酸化物薄膜の酸化ジルコニウムまたは希土類金属元素(ScおよびYを含む)により安定化された酸化ジルコニウムの組成が $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$ (ここで、RはScおよびYを含む希土類金属元素であり、 $x=0\sim0.75$ 、 $\delta=0\sim0.5$ である)である請求項1~5、7、11、12~14、17、24のいずれかの積層薄膜。

【請求項26】 前記酸化物薄膜の酸化ジルコニウムが、酸素をのぞく構成元素のみに換算してZrを93mol%以上含有する請求項1~5、7、11、12~14、17、24~25のいずれかの積層薄膜。

【請求項27】 前記酸化物薄膜の(002)反射のロッギングカーブの半値幅が 1.5° 以下である請求項1~5、7、11、12~14、17、24~26のいずれかの積層薄膜。

【請求項28】 前記酸化物薄膜の表面のすくなくとも80%が、基準長さ500nmでの十点平均粗さ R_z が2nm以下である請求項1~5、7、11、12~14、17、24~27のいずれかの積層薄膜。

【請求項29】 前記酸化物薄膜が、酸化ジルコニウムまたは希土類金属元素(ScおよびYを含む)で安定化された酸化ジルコニウムを主成分とする第1のエピタキシャル膜と、その上に形成されたペロブスカイト型材料による第2のエピタキシャル膜を少なくとも含む請求項1~5、7、11、17、24~28のいずれかの積層薄膜。

【請求項30】 前記第2のエピタキシャル膜のペロブスカイト型材料が、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウムまたはこれらの固溶体を主成分とする請求項29の積層薄膜。

【請求項31】 前記Si単結晶基板と、前記ペロブスカイト型材料による第2のエピタキシャル膜の結晶軸方位関係がペロブスカイト[100]//Si[010]である請求項29または30の積層薄膜。

【請求項32】 請求項1~31のいずれかの積層薄膜を備える電子デバイス用基板。

【請求項33】 請求項1~31のいずれかの積層薄膜を備える電子デバイス。

【請求項34】 Si単結晶基板、このSi単結晶基板上に、酸化ジルコニウムまたは希土類金属元素(ScおよびYを含む)により安定化された酸化ジルコニウムで形成された酸化物薄膜と、この酸化物薄膜上に、ペロブスカイト型またはタングステンブロンズ型材料で形成された配向薄膜とを備える積層薄膜の製造方法であって、真空槽内で、Si単結晶基板の加熱、真空槽内への酸化性ガスの導入、およびZrまたはZrと少なくとも1種の希土類金属元素(ScおよびYを含む)の単結晶基板表面への蒸発による供給を行い、前記単結晶基板の表面に、前記酸化物薄膜をエピタキシャル成長させての単一配向エピタキシャル膜を形成し、これを前記酸化物薄膜とする積層薄膜の製造方法。

【請求項35】 前記酸化ジルコニウムまたは希土類金属元素(ScおよびYを含む)により安定化された酸化ジルコニウムが、 $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$ (ここで、RはScおよびYを含む希土類金属元素であり、 $x=0\sim0.75$ である。また、 δ は $0\sim0.5$ である。)の組成のものである請求項34の積層薄膜の製造方法。

【請求項36】 前記Si単結晶基板として、基板表面に、ZrまたはZrおよび少なくとも1種の希土類金属元素(ScおよびYを含む)と、酸素とにより形成された 1×1 の表面構造を有するSi表面処理基板を用いる請求項34または35の積層薄膜の製造方法。

【請求項37】 前記Si表面処理基板が、Si単結晶基板表面に厚さ $0.2\sim 10$ nmのSi酸化物層を形成し、この後、基板温度を $600\sim 1200^\circ\text{C}$ に設定するとともに、真空槽内に酸化性ガスを導入して、少なくとも基板近傍の雰囲気酸素分圧を $1\times 10^{-4}\sim 1\times 10^{-1}$ Torrとし、この状態で、前記Si酸化物層が形成された基板表面に、ZrまたはZrと少なくとも1種の希土類金属元素(ScおよびYを含む)とを蒸発させて供給することにより得られたものである請求項36の積層薄膜の製造方法。

【請求項38】 前記Si酸化物層を形成する際、酸化性ガスを導入した真空槽内で、Si単結晶基板を $300\sim 700^\circ\text{C}$ に加熱し、真空槽内の少なくとも基板近傍の雰囲気酸素分圧を 1×10^{-4} Torr以上として、Si酸化物層を形成する請求項37の積層薄膜の製造方法。

【請求項39】 前記Si単結晶基板の表面に、その近傍から酸化性ガスを噴射し、このSi単結晶基板近傍だけ他の部分より酸化性ガス分圧の高い雰囲気を作る請求項34~38のいずれかの積層薄膜の製造方法。

【請求項40】 前記Si単結晶基板を、基板表面面積が 10cm^2 以上のものとするとともに、基板を回転させることにより、前記酸化性ガス高分圧雰囲気をSi単結晶基板の全体にわたって供し、このSi単結晶基板の表面全面にわたって実質的に均一な酸化物薄膜を形成する

請求項34～39のいずれかの積層薄膜の製造方法。

【請求項41】 前記エピタキシャル膜を形成する際、前記Si単結晶基板を750℃以上に加熱する請求項34～40のいずれかの積層薄膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ペロブスカイト型やタングステンブロンズ型の誘電体層や電極膜を備える積層薄膜、この積層薄膜を備える電子デバイス用基板、電子デバイス、および積層薄膜の製造方法に関し、さらに詳細には、主として半導体メモリーセル、トランジスタセルに用いられる多層膜構造に関するものである。

【0002】

【従来の技術】主としてSi単結晶基板である半導体結晶基板上に、超電導膜または誘電体膜を形成、集積化した電子デバイスが考案されている。半導体と超電導体または誘電体を組み合わせることにより、たとえば、半導体と超電導体の組み合わせでは、SQUID、ジョセフソン素子、超電導トランジスタ、電磁波センサーおよび超電導配線LSI等、半導体と誘電体では、集積度のさらに高いLSI、SOI技術による誘電体分離LSI、不揮発性メモリー、赤外線センサー、光変調器および光スイッチ、OEIC（光・電子集積回路：opto-electronic integrated circuits）等が試作されている。

【0003】これら超電導体材料または誘電体材料を用いた半導体デバイスにおいて、最適なデバイス特性およびその再現性を確保するためには、超電導体材料および誘電体材料として単結晶を用いることが必要である。多結晶では粒界による物理量の攪乱のため、良好なデバイス特性を得ることが難しい。このことは薄膜材料についても同様で、できるだけ完全な単結晶に近い超電導または誘電体エピタキシャル膜が望まれる。

【0004】応用的に価値のある、おもな酸化物超電導体および強誘電体の結晶構造は、ペロブスカイト構造をとっている。ペロブスカイト型酸化物のエピタキシャル成長は基板の材料と結晶方位に大きく依存し、ペロブスカイト型酸化物をSi基板上へ直接エピタキシャル成長させることは、現在のところ不可能である。そこで、Si基板上にエピタキシャル成長したYSZ（ ZrO_2 にYをドーパした材料）によるバッファ層を設け、その上にペロブスカイト型酸化物であるYBCOおよびBi系の超伝導膜をエピタキシャル成長させることが、Appl. Phys. Lett., Vol. 54, No. 8, p. 754-p. 756 (1989)、Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 27, No. 4, L634-L635 (1988) および特開平2-82585号公報に述べられている。

【0005】特に、YSZは、基板のSi結晶と格子整合がよく、さらにペロブスカイト結晶との格子整合もまた優れているため、早くから、Si基板とペロブスカイ

ト結晶膜とのバッファ材として、Si基板上のYSZ膜が注目されている。

【0006】しかしながら、これまで、YSZバッファ層を用いて、このように直接エピタキシャル成長が実現されているペロブスカイト型酸化物結晶は、 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (YBCO)、 $BiSrCaCu_2O_x$ 、 $LaSrCoO_3$ などであり、すべて複合ペロブスカイトである。複合ペロブスカイトは、単純ペロブスカイトの変形である K_2NiF_4 型、 Nd_2CuO_4 型、 $Sr_3Ti_2O_7$ 型などの結晶構造をとる。このような複合ペロブスカイトはc軸方向に長周期構造をもちa軸とc軸の異方性が強い。したがって、c軸配向性が強く、基板をc面として、c軸配向のエピタキシャル膜が得易い。Appl. Phys. Lett. 57 (11) 1161-1163 (1990)に述べられているように、エピタキシャル膜の面方位関係はYBCO (001)//YSZ (001)//Si (100)、かつYBCO [110]//YSZ [100]//Si [010] となり、YBCOの単位格子は、YSZの格子に対してc面内で45°回転して格子の整合がとれてエピタキシャル成長する。

【0007】しかし、発明者らの検討ではBaTiO₃、SrTiO₃、PbTiO₃、PZT、PLZTなどの単純ペロブスカイト構造を基本とする材料は上述のように、例えばBaTiO₃の場合、BaTiO₃ (001)//YSZ (001)//Si (100)、かつBaTiO₃ [110]//YSZ [100]//Si [010]のように、BaTiO₃の単位格子を、YSZの格子に対してc面内で45°回転して格子の整合がとれてエピタキシャル成長させることは、不可能であった。また、他の研究者からの報告もない。

【0008】これは、BaTiO₃、SrTiO₃、PbTiO₃、PZT、PLZTなどの単純ペロブスカイト構造を基本とする材料は、単位格子が単純なペロブスカイト構造で異方性が小さい。そのため、面内で回転して格子整合するより、単純ペロブスカイト構造の(001)配向成長が(110)配向となつて格子整合がとられるためと考えられる。したがって、単純ペロブスカイト構造の(001)配向エピタキシャル膜は得られない。

【0009】ところで、BaTiO₃、PbTiO₃、PZT、PLZTなどは強誘電体で、半導体装置と組み合わせることにより、不揮発性メモリーを実現することができる。このメモリーは強誘電体の分極反転現象を利用するものであるが、BaTiO₃、PbTiO₃、PZT、PLZTなどの強誘電体は分極軸がペロブスカイト構造のc軸方向である。したがって、メモリーにこれらの強誘電体膜を利用するためには、(001)配向膜を用いる必要がある。しかし、上述したように、Si上にYSZを介してBaTiO₃、PbTiO₃、PZT、PLZTなどの単純ペロブスカイト構造の材料を成膜した場合、(001)配向のエピタキシャル膜がこれまで得られてなかった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明の主たる目的は、c面単一配向の単純ペロブスカイト型またはタング

ステンブロンズ型の材料から構成されるc面単一配向薄膜を有する積層薄膜、この積層薄膜を備えた電子デバイス用基板、電子デバイスおよび前記積層薄膜の製造方法を提供することである。

【0011】このような課題を解決するために、発明者らは、検討を重ねた結果、 ZrO_2 を主成分とする薄膜に高結晶性、分子レベルの平坦性を有する薄膜を用いることと、特にペロブスカイト酸化物薄膜について、新たな結晶成長方法を見いだすことにより解決できることを発見した。

【0012】

【課題を解決するための手段】具体的には、このような目的は、下記(1)～(41)の本発明により達成される。

(1) 半導体単結晶基板上に酸化物薄膜が形成されており、この酸化物薄膜は酸化ジルコニウムまたは希土類金属元素(ScおよびYを含む)により安定化された酸化ジルコニウムを主成分としたエピタキシャル薄膜を少なくとも1層含む、この酸化物薄膜上にペロブスカイト型またはタングステンブロンズ型の誘電体材料で形成され、基板表面と平行にc面単一配向した配向薄膜を備える積層薄膜。

(2) 前記ペロブスカイト型またはタングステンブロンズ型の誘電体材料が、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、ジルコンチタン酸鉛(PZT)、ニオブ酸ストロンチウムバリウム(SBN)またはニオブ酸バリウム鉛(PBN)である上記(1)の積層薄膜。

(3) 前記配向薄膜がエピタキシャル膜である上記(1)または(2)の積層薄膜。

(4) 前記半導体単結晶基板がSi(100)面を表面に有するSi単結晶基板であって、前記配向薄膜とSi単結晶基板の結晶軸方位関係がペロブスカイトまたはタングステンブロンズ[100]//Si[010]である上記(3)の積層薄膜。

(5) Si(100)面を表面に有するSi単結晶で形成されたSi単結晶基板上に、ペロブスカイト型またはタングステンブロンズ型の材料で形成され、エピタキシャル膜であり、結晶軸方位関係がペロブスカイトまたはタングステンブロンズ[100]//Si[010]である配向薄膜を備える積層薄膜。

(6) 前記ペロブスカイト型またはタングステンブロンズ型の材料が、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、ジルコンチタン酸鉛(PZT)、ニオブ酸ストロンチウムバリウム(SBN)またはニオブ酸バリウム鉛(PBN)である上記(5)の積層薄膜。

(7) 前記Si単結晶基板と配向薄膜との間に酸化ジルコニウムまたは希土類金属元素(ScおよびYを含む)により安定化された酸化ジルコニウムを主成分とするエピタキシャル薄膜を少なくとも1層含む酸化物薄膜が介設されている上記(5)または(6)の積層薄膜。

(8) 半導体単結晶基板上に、タングステンブロンズ型材料で形成されたエピタキシャル膜である配向薄膜を備える積層薄膜。

(9) 前記タングステンブロンズ型材料が、ニオブ酸ストロンチウムバリウム(SBN)またはニオブ酸バリウム鉛(PBN)である上記(8)の積層薄膜。

(10) 前記半導体単結晶基板が、Si(100)面を表面に有するSi単結晶基板である上記(8)または(9)の積層薄膜。

(11) 前記半導体単結晶基板と配向薄膜との間に、酸化ジルコニウムまたは希土類金属元素(ScおよびYを含む)により安定化された酸化ジルコニウムを主成分とするエピタキシャル薄膜を少なくとも1層含む酸化物薄膜が介設されている上記(8)～(10)のいずれかの積層薄膜。

(12) 酸化ジルコニウムまたは希土類金属元素(ScおよびYを含む)により安定化された酸化ジルコニウムを主成分とし、半導体単結晶基板上に形成された第1のエピタキシャル膜と、この第1のエピタキシャル膜上に直接形成されたペロブスカイト型材料による第2のエピタキシャル膜である配向薄膜とを含む酸化物薄膜を有する積層薄膜。

(13) 前記第2のエピタキシャル膜のペロブスカイト型材料が、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウムまたはこれらの固溶体を主成分とする上記(12)の積層薄膜。

(14) 前記半導体単結晶基板がSi(100)面を表面に有するSi単結晶基板であって、このSi単結晶基板と配向薄膜の結晶軸方位関係がペロブスカイト[100]//Si[010]である上記(12)または(13)の積層薄膜。

(15) Si(100)面を表面に有するSi単結晶基板上に、金属または導電性酸化物で形成され、基板表面と平行にc面またはa面単一配向したエピタキシャル膜である導電性配向薄膜を備える積層薄膜。

(16) 前記金属がPt、Ir、Os、Re、Pd、RhおよびRuのうちの少なくとも1種を含む金属であり、前記導電性酸化物がInを含む酸化物またはペロブスカイト酸化物である上記(15)の積層薄膜。

(17) 前記Si単結晶基板と導電性配向薄膜との間に、酸化ジルコニウムまたは希土類金属元素(ScおよびYを含む)により安定化された酸化ジルコニウムを主成分とするエピタキシャル薄膜を少なくとも1層含む酸化物薄膜が介設されている上記(15)または(16)の積層薄膜。

(18) Si(100)面を表面に有するSi単結晶基板上に、金属または導電性酸化物で形成され、基板表面と平行にc面またはa面単一配向したエピタキシャル膜である導電性配向薄膜、およびこの導電性配向薄膜上に、ペロブスカイト型またはタングステンブロンズ型材

料により形成された配向薄膜を備える積層薄膜。

(19) 前記金属がPt、Ir、Os、Re、Pd、RhおよびRuのうちの少なくとも1種を含む金属であり、前記導電性酸化物がInを含む酸化物またはペロブスカイト酸化物である上記(18)の積層薄膜。

(20) 前記配向薄膜のペロブスカイト型またはタングステンブロンズ型材料が、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、ジルコンチタン酸鉛(PZT)、ニオブ酸ストロンチウムバリウム(SBN)またはニオブ酸バリウム鉛(PBN)である上記(18)または(19)の積層薄膜。

(21) 前記配向薄膜がエピタキシャル膜である上記(18)～(20)のいずれかの積層薄膜。

(22) 前記Si基板と配向薄膜の結晶軸方位関係がペロブスカイトまたはタングステンブロンズ[100]//Si[010]である上記(21)の積層薄膜。

(23) 前記Si単結晶基板、導電性配向薄膜および配向薄膜の間の面方位関係が、ペロブスカイトまたはタングステンブロンズ(001)//導電性薄膜(001)//Si(100)である上記(18)～(22)のいずれかの積層薄膜。

(24) 前記Si単結晶基板と導電性配向薄膜との間に、酸化ジルコニウムまたは希土類金属元素(ScおよびYを含む)により安定化された酸化ジルコニウムを主成分とするエピタキシャル薄膜を少なくとも1層含む酸化物薄膜を介した上記(18)～(23)のいずれかの積層薄膜。

(25) 前記酸化物薄膜の酸化ジルコニウムまたは希土類金属元素(ScおよびYを含む)により安定化された酸化ジルコニウムの組成が $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$ (ここで、RはScおよびYを含む希土類金属元素であり、 $x=0\sim0.75$ 、 $\delta=0\sim0.5$ である)である上記(1)～(5)、(7)、(11)、(12)～(14)、(17)、(24)のいずれかの積層薄膜。

(26) 前記酸化物薄膜の酸化ジルコニウムが、酸素をのぞく構成元素のみに換算してZrを93mol%以上含有する上記(1)～(5)、(7)、(11)、(12)～(14)、(17)、(24)～(25)のいずれかの積層薄膜。

(27) 前記酸化物薄膜の(002)反射のロッギングカーブの半値幅が 1.5° 以下である上記(1)～(5)、(7)、(11)、(12)～(14)、(17)、(24)～(26)のいずれかの積層薄膜。

(28) 前記酸化物薄膜の表面のすくなくとも80%が、基準長さ500nmでの十点平均粗さ R_z が2nm以下である上記(1)～(5)、(7)、(11)、(12)～(14)、(17)、(24)～(27)のいずれかの積層薄膜。

(29) 前記酸化物薄膜が、酸化ジルコニウムまたは希土類金属元素(ScおよびYを含む)で安定化された

酸化ジルコニウムを主成分とする第1のエピタキシャル膜と、その上に形成されたペロブスカイト型材料による第2のエピタキシャル膜を少なくとも含む上記(1)～(5)、(7)、(11)、(17)、(24)～(28)のいずれかの積層薄膜。

(30) 前記第2のエピタキシャル膜のペロブスカイト型材料が、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウムまたはこれらの固溶体を主成分とする上記(29)の積層薄膜。

(31) 前記Si単結晶基板と、前記ペロブスカイト型材料による第2のエピタキシャル膜の結晶軸方位関係がペロブスカイト[100]//Si[010]である上記(29)または(30)の積層薄膜。

(32) 上記(1)～(31)のいずれかの積層薄膜を備える電子デバイス用基板。

(33) 上記(1)～(31)のいずれかの積層薄膜を備える電子デバイス。

(34) Si単結晶基板、このSi単結晶基板上に、酸化ジルコニウムまたは希土類金属元素(ScおよびYを含む)により安定化された酸化ジルコニウムで形成された酸化物薄膜と、この酸化物薄膜上に、ペロブスカイト型またはタングステンブロンズ型材料で形成された配向薄膜とを備える積層薄膜の製造方法であって、真空槽内で、Si単結晶基板の加熱、真空槽内への酸化性ガスの導入、およびZrまたはZrと少なくとも1種の希土類金属元素(ScおよびYを含む)の単結晶基板表面への蒸発による供給を行い、前記単結晶基板の表面に、前記酸化物薄膜をエピタキシャル成長させての単一配向エピタキシャル膜を形成し、これを前記酸化物薄膜とする積層薄膜の製造方法。

(35) 前記酸化ジルコニウムまたは希土類金属元素(ScおよびYを含む)により安定化された酸化ジルコニウムが、 $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$ (ここで、RはScおよびYを含む希土類金属元素であり、 $x=0\sim0.75$ である。また、 δ は $0\sim0.5$ である。)の組成のものである上記(34)の積層薄膜の製造方法。

(36) 前記Si単結晶基板として、基板表面に、ZrまたはZrおよび少なくとも1種の希土類金属元素(ScおよびYを含む)と、酸素とにより形成された 1×1 の表面構造を有するSi表面処理基板を用いる上記(34)または(35)の積層薄膜の製造方法。

(37) 前記Si表面処理基板が、Si単結晶基板表面に厚さ $0.2\sim 10\text{nm}$ のSi酸化物層を形成し、この後、基板温度を $600\sim 1200^\circ\text{C}$ に設定するとともに、真空槽内に酸化性ガスを導入して、少なくとも基板近傍の雰囲気酸素分圧を $1\times 10^{-4}\sim 1\times 10^{-1}\text{Torr}$ とし、この状態で、前記Si酸化物層が形成された基板表面に、ZrまたはZrと少なくとも1種の希土類金属元素(ScおよびYを含む)とを蒸発させて供給することにより得られたものである上記(36)の積層薄膜の

製造方法。

(38) 前記Si酸化物層を形成する際、酸化性ガスを導入した真空槽内で、Si単結晶基板を300～700℃に加熱し、真空槽内の少なくとも基板近傍の雰囲気酸素分圧を 1×10^{-4} Torr以上として、Si酸化物層を形成する上記(37)の積層薄膜の製造方法。

(39) 前記Si単結晶基板の表面に、その近傍から酸化性ガスを噴射し、このSi単結晶基板近傍だけ他の部分より酸化性ガス分圧の高い雰囲気を作る上記(34)～(38)のいずれかの積層薄膜の製造方法。

(40) 前記Si単結晶基板を、基板表面面積が10cm²以上のものとするとともに、基板を回転させることにより、前記酸化性ガス高分圧雰囲気をSi単結晶基板の全体にわたって供し、このSi単結晶基板の表面全面にわたって実質的に均一な酸化物薄膜を形成する上記(34)～(39)のいずれかの積層薄膜の製造方法。

(41) 前記エピタキシャル膜を形成する際、前記Si単結晶基板を750℃以上に加熱する上記(34)～(40)のいずれかの積層薄膜の製造方法。

【0013】

【作用】本発明の第1の酸化物薄膜(下地層)上には、配向薄膜である単純ペロブスカイト膜を良好にエピタキシャル成長させることができる。さらに例えばBaTiO₃-Zr_{1-x}RxO_{3-δ}-Siでは、面方位関係をBaTiO₃(001)//Zr_{1-x}RxO_{2-δ}(001)//Si(100)、かつ結晶軸方位をBaTiO₃[100]//Zr_{1-x}RxO_{2-δ}[100]//Si[010]で成長させることにより、(001)配向のBaTiO₃薄膜を得ることができる。また、この積層薄膜を下地層、すなわちバッファ層として用いることにより、他の単純ペロブスカイト型、複合ペロブスカイト型(層状ペロブスカイト型(K₂NiF₄型を含む)を含む)、タングステンブロンズ型等の

(強)誘電体材料、および金属、導電性酸化物等の導電性のエピタキシャル膜をSi上で得ることができる。

【0014】また、特に、蒸着基板をその面内で回転させるときには、10cm²以上の大面積で均一で高品質の積層酸化物薄膜を得ることができる。

【0015】なお、特開平2-258700号公報には、単結晶酸化物基板上に、ペロブスカイト型の酸化物(BaTiO₃)単結晶膜を共蒸着で成膜し、この成膜にあたり、別々の金属元素の蒸発源を用いて、組成比を制御すること、基板近傍だけ酸素の圧力を高めること、および特定の配向面をもった基板を用いる技術が開示されている。本発明による積層薄膜は、さらに、以下の条件を最適化することによりはじめて、面方位関係がBaTiO₃(001)//Zr_{1-x}RxO_{2-δ}(001)//Si(100)、かつBaTiO₃[100]//Zr_{1-x}RxO_{2-δ}[100]//Si[010]であるエピタキシャル膜の形成が可能になる。すなわち、Si(100)単結晶上に形成された組成Zr_{1-x}RxO_{2-δ}(ここで、RはScおよびYを含む希土類金属であり、x=0～0.75、δ=0～0.5である)の高結晶性かつ分子レベルで平坦性を

有するエピタキシャル膜を蒸着基板とすること、蒸着基板の加熱温度を850℃から1200℃とすること、BaTiO₃の形成初期、すなわち膜厚0～1nmの領域において金属元素の供給比率Ba/Tiを0～1とする(Bサイト金属を過剰に供給することによりSi基板上で(001)エピタキシャル膜成長を可能にしている。BaTiO₃以外のペロブスカイト型材料およびタングステンブロンズ型材料も同様に、作製することができる。すなわち成膜初期にBサイト金属を過剰に供給する。

【0016】さらに、上記特開平2-258700号公報に開示された技術は、10cm²以上の大表面積を有する基板を全く対象としておらず、示唆すらもない。実際、特開平2-258700号公報にも、基板面積2.25cm²(約15×15mm²)の実施例があるだけである。本発明においては、基板を基板面内で回転することによって、基板面積10cm²以上を可能にしている。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明の第1のアスペクトによる積層薄膜は、酸化ジルコニウムまたは希土類金属元素(ScおよびYを含む)により安定化された酸化ジルコニウムを主成分とし、半導体単結晶基板上に形成されたエピタキシャル薄膜を少なくとも1層含む酸化物薄膜、およびこの酸化物薄膜を下地層としてその上にペロブスカイト型またはタングステンブロンズ型材料で形成され、基板表面と平行にc面配向、すなわち(001)配向、より好ましくはc面単一配向、さらに好ましくはエピタキシャル成長した配向薄膜を備えていることを特徴とする。

【0018】なお、本明細書における単一配向膜とは、基板表面と平行に目的とする結晶面がそろっている結晶化膜のことを意味する。具体的には、例えば、(001)単一配向膜、すなわちc面単一配向膜は、膜の2θ-θX線回折(XRD)で(00L)面以外の反射強度が、(00L)面反射の最大ピーク強度の10%以下、好ましくは5%以下のものである。なお、本明細書において(00L)は、(001)や(002)などの等価な面を総称する表示であり、(L00)などについても同様である。

【0019】また、本明細書においてエピタキシャル膜とは、膜面内をX-Y面とし、膜厚方向をZ軸としたとき、結晶がX軸、Y軸およびZ軸方向にともにそろって配向しているものである。具体的には、第一に、X線回折による測定を行ったとき、目的とする面以外のものの反射のピーク強度が目的とする面の最大ピーク強度の10%以下、好ましくは5%以下である必要がある。例えば、(001)エピタキシャル膜、すなわちc面エピタキシャル膜では、膜の2θ-θX線回折で(00L)面以外のピーク強度が、(00L)面の最大ピーク強度の10%以下、好ましくは5%以下である。第二に、RHEED評価でスポットまたはストリークパターンを示す

必要がある。これらの条件を満足すれば、エピタキシャル膜といえる。なお、RHEEDとは、反射高速電子線回折 (Reflection High Energy Electron Diffraction) であり、RHEED評価は、膜面内における結晶軸の配向の指標である。

【0020】単純ペロブスカイト型構造は、化学式 ABO_3 で表される。ここで、AおよびBはそれぞれペロブスカイト型結晶構造におけるAサイト、Bサイトに入る各々陽イオンを表す。AはCa、Ba、Sr、Pb、K、Na、Li、LaおよびCdから選ばれた1種以上であることが好ましく、BはTi、Zr、TaおよびNbから選ばれた1種以上であることが好ましい。

【0021】こうしたペロブスカイト型化合物におけるA/Bのモル組成比は0.8~1.2であり、さらには0.9~1.1であることが好ましい。A/Bをこの範囲にすることによって、誘電体の絶縁性を確保することができ、また結晶性を改善することが可能になるため、誘電体特性または強誘電特性を改善することができる。これに対し、A/Bが0.8未満では結晶性の改善効果が望めなくなってくる。またA/Bが1.2をこえると均質な薄膜の形成が困難になってくる傾向が生じる。このようなA/Bの組成比は、成膜条件を後述のように制御することによって実現する。また上述の ABO_3 におけるOの組成は、3に限定されるものではない。ペロブスカイト材料によっては、酸素欠陥または酸素過剰で安定したペロブスカイト構造を組むものであってよく、 ABO_x において、xの値は2.7~3.3であることが好ましい。またA/Bの組成比は、蛍光X線分析法から求めることができる。

【0022】本発明における単純ペロブスカイト型化合物としては、 $A^{1+}B^{5+}O_3$ 、 $A^{2+}B^{4+}O_3$ 、 $A^{3+}B^{3+}O_3$ 、 $A_xB_{0.67}B'_{0.33}O_3$ 、 $A(B'_{0.33}B''_{0.67})O_3$ 、 $A(B_{0.5}^{+3}B_{0.5}^{+5})O_3$ 、 $A(B_{0.5}^{2+}B_{0.5}^{6+})O_3$ 、 $A(B_{0.5}^{1+}B_{0.5}^{7+})O_3$ 、 $A^{3+}(B_{0.5}^{2+}B_{0.5}^{4+})O_3$ 、 $A(B_{0.25}^{1+}B_{0.75}^{5+})O_3$ 、 $A(B_{0.5}^{3+}B_{0.5}^{4+})O_{2.75}$ 、 $A(B_{0.5}^{2+}B_{0.5}^{5+})O_{2.75}$ 等のいずれであってもよい。

【0023】具体的には、 $CaTiO_3$ 、 $BaTiO_3$ 、 $PbTiO_3$ 、 $KTaO_3$ 、 $BiFeO_3$ 、 $NaTaO_3$ 、 $SrTiO_3$ 、 $CdTiO_3$ 、 $KNbO_3$ 、 $LiNbO_3$ 、 $LiTaO_3$ 、 PZT ($PbZrO_3$ - $PbTiO_3$ 系)、 $PLZT$ (La_2O_3 が添加された $PbZrO_3$ - $PbTiO_3$ 系)その他Pb系ペロブスカイト、およびこれらの固溶体等である。

【0024】 $PLZT$ は、 $PbZrO_3$ - $PbTiO_3$ 系の固溶体である PZT にLaがドーパされた化合物であり、 ABO_3 の表記に従えば、 $A=Pb_{0.89} \sim 0.91La_{0.11} \sim 0.09$ 、 $B=Zr_{0.65}Ti_{0.35}$ であり、 $(Pb_{0.89} \sim 0.91La_{0.11} \sim 0.09)(Zr_{0.65}Ti_{0.35})O_3$

で示される。

【0025】本発明に用いることが好ましい単純ペロブスカイト化合物は、特にチタン酸塩ないしチタン酸塩含有ペロブスカイト型化合物であり、例えば $BaTiO_3$ 、 $SrTiO_3$ 、 $PLZT$ 、 PZT 、 $CaTiO_3$ 、 $PbTiO_3$ 等が好ましい。

【0026】タングステンブロンズ型構造は、化学式 AB_2O_6 で表される。ここでAおよびBは、それぞれタングステンブロンズ型結晶構造におけるAサイト、Bサイトに入る各々陽イオンを表す。AはCa、Ba、Sr、Pb、K、Na、Li、Cd、Sc、Yおよび希土類元素から選ばれた1種以上であることが好ましく、BはNb、Ta、TiおよびZrから選ばれた1種以上であることが好ましい。

【0027】こうしたタングステンブロンズ型化合物におけるA/Bのモル組成比は0.3~0.7であり、さらには0.4~0.6であることが好ましい。A/Bをこの範囲にすることによって、誘電体の絶縁性を確保することができ、また結晶性を改善することが可能になるため、誘電体特性または強誘電特性を改善することができる。これに対し、A/Bが0.3未満では結晶性の改善効果が望めなくなってくる。またA/Bが0.7をこえると均質な薄膜の形成が困難になってくる傾向が生じる。このようなA/Bの組成比は、成膜条件を後述のように制御することによって実現する。また上述の AB_2O_6 におけるOの組成は、6に限定されるものではない。タングステンブロンズ材料によっては、酸素欠陥または酸素過剰で安定したタングステンブロンズ構造を組むものであってよく、 AB_2O_x において、xの値は5.6~6.3であることが好ましい。またA/Bの組成比は、蛍光X線分析法から求めることができる。

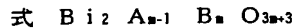
【0028】本発明におけるタングステンブロンズ型材料としては、強誘電体材料集のLandoit-Borenstein Vol. 16記載のタングステンブロンズ型材料のいずれであってもよい。具体的には、 $(Ba, Sr)Nb_2O_6$ 、 $PbNb_2O_6$ 、 $(Pb, Ba)NbO_6$ 、 $PbTa_2O_6$ 、 $BaTa_2O_6$ 、 $PbNb_4O_{11}$ 、 $PbNb_2O_6$ 、 $SrNb_2O_6$ 、 $BaNb_2O_6$ 等とそれらの固溶体である。

【0029】上記のうち前記の単純ペロブスカイト型またはタングステンブロンズ型材料は、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、 PZT 、 SBN ($(Ba, Sr)Nb_2O_6$)、 PBN ($(Pb, Ba)Nb_2O_6$)が好ましい。前記配向薄膜はエピタキシャル膜であることが好ましい。

【0030】本発明では、複合ペロブスカイト型化合物〔層状ペロブスカイト化合物 (K_2NiF_4 型構造の化合物を含む)を含む〕から構成されるc面単一配向膜を得ることもできる。

【0031】層状ペロブスカイト化合物のうちBi系層

状化合物は、一般に



で表わされる。上記式において、 m は1～5の整数、 A は、 Bi 、 Ca 、 Sr 、 Ba 、 Pb 、 Na 、 K および希土類元素（ Sc および Y を含む）のいずれかであり、 B は、 Ti 、 Ta および Nb のいずれかである。具体的には、 $\text{Bi}_4 \text{Ti}_3 \text{O}_{12}$ 、 $\text{Bi}_2 \text{SrTa}_2 \text{O}_9$ 、 $\text{Bi}_2 \text{SrNb}_2 \text{O}_9$ などが挙げられる。本発明では、これらの化合物のいずれを用いてもよく、これらの固溶体を用いてもよい。

【0032】用いる基板は、単結晶であり、ガリウムヒ素、シリコン等の半導体であってもよい。これらのうちでは Si 単結晶基板が好ましい。そして Si 単結晶等の（100）面を基板表面になるように用いることが好ましい。

【0033】前記配向薄膜と Si との結晶軸方位関係はペロブスカイトまたはタングステンブロンズ〔100〕// Si 〔010〕であることが好ましい。なお、 Si は立方晶である。

【0034】本発明の第2のアスペクトによる積層薄膜は、好ましくは Si （100）面を表面に有する Si 単結晶で形成された Si 単結晶基板上に、ペロブスカイト型またはタングステンブロンズ型材料で形成され、エピタキシャル膜であり、結晶軸方位関係がペロブスカイトまたはタングステンブロンズ〔100〕// Si 〔010〕である配向薄膜を備える。この場合、上記配向薄膜は、 Si 単結晶基板上に直接または他の薄膜を介して形成される。

【0035】前記ペロブスカイト型またはタングステンブロンズ型材料は、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、 PZT 、 SBN または PBN であることが好ましい。前記 Si 単結晶基板と配向薄膜の間には、酸化ジルコニウムまたは希土類金属元素（ Sc および Y を含む）により安定化された酸化ジルコニウムを主成分とするエピタキシャル薄膜を少なくとも1層含む酸化物薄膜が介設されていることが好ましい。

【0036】本発明の第3のアスペクトによる積層薄膜は、半導体単結晶基板上に、タングステンブロンズ型材料で形成されたエピタキシャル膜である配向薄膜を備える。この場合、上記配向薄膜は、半導体単結晶基板上に直接または他の薄膜を介して形成される。

【0037】前記配向薄膜の材料は、 SBN または PBN であることが好ましい。前記半導体単結晶基板と配向薄膜の間には、酸化ジルコニウムまたは希土類金属元素（ Sc および Y を含む）により安定化された酸化ジルコニウムを主成分とするエピタキシャル薄膜を少なくとも1層含む酸化物薄膜が介設されていることが好ましい。そして、半導体単結晶基板は、 Si （100）面を表面に有する Si 単結晶基板であることが好ましい。

【0038】本発明の第4のアスペクトによる積層薄膜

は、酸化ジルコニウムまたは希土類金属元素（ Sc および Y を含む）により安定化された酸化ジルコニウムを主成分とし、半導体単結晶基板上に形成された第1のエピタキシャル膜と、この第1のエピタキシャル膜上に、介在層を設けずに、ペロブスカイト型材料で形成される第2のエピタキシャル膜である配向薄膜とを有する酸化物薄膜を備える。

【0039】第2のエピタキシャル膜のペロブスカイト型材料は、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウムまたはこれらの固溶体を主成分とするものであることが好ましく、特に、チタン酸バリウムを主成分とするものであることが好ましい。半導体単結晶基板は Si 単結晶基板であり、この Si 単結晶基板と配向薄膜の結晶軸方位関係がペロブスカイト〔100〕// Si 〔010〕であることが好ましい。このような第2のエピタキシャル膜では、表面の80%以上、好ましくは90%以上、より好ましくは95%以上が、基準長さ500nmでの十点平均粗さ R_z が好ましくは2nm以下、より好ましくは1nm以下、さらに好ましくは0.5nm以下である。本発明では、このような平坦な表面を容易に実現できる。なお、本明細書において、例えば表面の80%以上で R_z が2nm以下であるとは、薄膜の全体にわたって平均に分布した任意の10ヶ所以上を測定したときにその80%以上の箇所では R_z が2nm以下であることを意味する。 R_z は、原子間力顕微鏡（AFM）により測定できる。

【0040】第4のアスペクトの積層薄膜上には、上記したように、第2のエピタキシャル膜構成材料以外のペロブスカイト等からなる配向薄膜が形成されるが、第2のエピタキシャル膜が結晶性、表面平坦性に優れるため、良質の配向薄膜が得られる。

【0041】本発明の第5のアスペクトによる積層薄膜は、 Si （100）面を表面に有する Si 単結晶基板上に、 Pt 、 Ir 、 Os 、 Re 、 Pd 、 Rh および Ru から選ばれる金属のうちの少なくとも1種で形成されるか導電性酸化物で形成されるエピタキシャル膜であり基板に平行に c 面または a 面単一配向した配向薄膜を備える。

【0042】前記 Si 単結晶基板と配向薄膜の間に、酸化ジルコニウムまたは希土類金属元素（ Sc および Y を含む）により安定化された酸化ジルコニウムを主成分とするエピタキシャル薄膜を少なくとも1層含む酸化物薄膜が介設されていることが好ましい。

【0043】本発明の第6のアスペクトによる積層薄膜は、 Si （100）面を表面に有する Si 単結晶で形成された Si 単結晶基板上に、 Pt 、 Ir 、 Os 、 Re 、 Pd 、 Rh および Ru から選ばれる金属のうちの少なくとも1種で形成されるか、導電性酸化物で形成されるエピタキシャル膜、およびペロブスカイト型またはタングステンブロンズ型材料で形成された配向薄膜を備える。

【0044】前記ペロブスカイト型またはタングステン

ブロンズ型材料は、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、PZT、PBNまたはSBNであることが好ましい。前記配向薄膜はエピタキシャル膜であることが好ましい。

【0045】前記Si基板と配向薄膜の結晶軸方位関係はペロブスカイトまたはタングステンブロンズ $[100]//Si[010]$ であることが好ましい。

【0046】前記Si単結晶基板と金属または導電性酸化物薄膜の間には、酸化ジルコニウムまたは希土類金属元素（ScおよびYを含む）により安定化された酸化ジルコニウムを主成分とするエピタキシャル薄膜を少なくとも1層含む酸化物薄膜を介設してもよい。

【0047】前記Si単結晶基板、金属または導電性酸化物薄膜および配向薄膜の間の結晶軸方位関係が、ペロブスカイトまたはタングステンブロンズ $[100]//$ 金属または導電性酸化物 $[100]//Si[010]$ であることが好ましい。酸化物薄膜は(001)配向をとる。

【0048】以上、第1～第6の aspekto の積層薄膜においては、以下の内容であることが好ましい。

【0049】第1～3、第5～6の各アスペクトでは、第4のアスペクトと同様に、前記酸化物薄膜が、酸化ジルコニウムまたは希土類金属元素（ScおよびYを含む）で安定化された酸化ジルコニウムを主成分とする第1のエピタキシャル膜とその上に形成されたペロブスカイト型材料による第2のエピタキシャル膜を少なくとも含む2層ないし多層構造の酸化物薄膜であってもよい。なお、第2のエピタキシャル膜のペロブスカイト型材料は、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウムまたはこれらの固溶体を主成分として形成されることが好ましい。その場合、酸化物薄膜の第2のエピタキシャル膜上に形成される配向薄膜は、第2のエピタキシャル膜構成材料以外から構成される。また上記のペロブスカイト型材料とSi基板の結晶方位関係は、ペロブスカイト $[100]//Si[010]$ であることが好ましい。このペロブスカイト／酸化ジルコニウムまたは希土類で安定化された酸化ジルコニウムを主成分とする膜／Si構造は、さらにこの構造上に形成される配向薄膜、例えばPZT、SBN、Bi層状化合物などの強誘電体、Ptなどの電極膜の結晶性を向上させ、c面単一配向またはエピタキシャル膜を得るのに効果的である。またいわゆるメタル－強誘電体－絶縁体－半導体のMFIS構造、メタル－強誘電体－メタル－絶縁体－半導体のMFMI S構造の絶縁体として機能する。

【0050】前記酸化物薄膜の酸化ジルコニウムまたは希土類金属元素（ScおよびYを含む）により安定化された酸化ジルコニウムの組成は $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$ （ここで、Rは希土類金属元素（ScおよびYを含む）であり、 $x=0\sim0.75$ 、 $\delta=0\sim0.5$ である）であることが好ましい。

【0051】前記酸化物薄膜の(002)反射のロックングカーブの半値幅は 1.5° 以下であることが好ましい。ここで、下限値は、現在のところ一般に 0.7° 程度、特に 0.4° 程度である。

【0052】前記酸化物薄膜の表面の80%以上、好ましくは90%以上、より好ましくは95%以上が、基準長さ500nmでの十点平均粗さ R_z が好ましくは2nm以下、より好ましくは0.8nm以下、さらに好ましくは0.5nm以下である。

【0053】本発明の積層薄膜の基本構造は、半導体単結晶基板上に必要な場合に形成される酸化物薄膜、およびこの酸化物薄膜上に形成される配向薄膜を備える。ここで、酸化物薄膜における少なくとも1層は組成 $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$ （ここで、Rは希土類金属元素（ScおよびYを含む）であり、 $x=0\sim0.75$ 、 $\delta=0\sim0.5$ ）のエピタキシャル膜であり、この酸化物薄膜の上に、結晶構造がペロブスカイト構造をなし、組成 $BaTiO_3$ 等である配向薄膜が順次積層され、これらの面方位関係が $BaTiO_3(001)/Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}(001)/Si(100)$ 、かつ結晶軸方位関係が $BaTiO_3[100]/Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}[100]/Si[010]$ である構造で構成されていることが好ましい。

【0054】YBCOなどの従来例からの類推では、(001)配向の $BaTiO_3$ エピタキシャル膜を得ようとする、その面方位関係は $BaTiO_3(001)/Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}(001)/Si(100)$ 、かつ $BaTiO_3[110]/Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}[100]/Si[010]$ となり、 $BaTiO_3$ の単位格子は、 $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$ の格子に対してc面内で 45° 回転して格子の整合がとれてエピタキシャル成長すると推定される。しかし、発明者らの実験によると、そのような面関係は構成困難であり、 $BaTiO_3(001)/Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}(001)/Si(100)$ 、かつ $BaTiO_3[100]/Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}[100]/Si[010]$ の関係で構成可能であることを見いだした。

【0055】すなわち、 $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$ 膜のa軸の格子定数は0.52で $BaTiO_3$ のa軸は0.40であるが、上記 45° 面内で回転して格子整合する $BaTiO_3[110]/Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}[100]/Si[010]$ の関係ではミスフィットが8.4%になる。ところが、本発明による格子整合関係 $BaTiO_3[100]/Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}[100]/Si[010]$ では、 $BaTiO_3$ 結晶のa面と $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$ 結晶a面は回転せず、そのまま整合するが、この際、 $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$ 3格子($0.52 \times 3 = 1.56\text{nm}$)に対し、 $BaTiO_3$ 4格子($0.4 \times 4 = 1.60\text{nm}$)が整合する。この時ミスフィットは2.6%とよくマッチングする。したがって、本発明では、 $BaTiO_3[100]/Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}[100]/Si[010]$ の関係を利用することにより、(001)配向のエピタキシャル $BaTiO_3$ 膜を得ることができる。

【0056】酸化物薄膜は、単一の結晶配向を有していることが望ましい。これは、複数の結晶面を有する薄膜においては粒界が存在するため、その上の配向薄膜のエピタキシャル成長が不可能になるためである。

【0057】酸化物薄膜は、その上に配向薄膜であるBa

TiO₃膜などを形成するため、酸化物薄膜の結晶性は高めれば高いほどよく、また表面性は分子レベルにおいても平坦であることが望ましい。従来得られているYSZ膜、例えばAppl. Phys. Lett. 57 (11) 1161-1163 (1990)、Japanese Journal of Applied Physics, vol. 27, No. 4, L1404 (1988) に記載されたものでは、優れた平坦性は実現しておらず、その上に高品質の配向薄膜を形成するには適さない。本発明では、後述する方法により、結晶性、表面性に優れた酸化物薄膜が得られるので、その上に高品質の配向薄膜を形成することができる。

【0058】酸化物薄膜の結晶性は、XRD (X線回折) における反射ピークのロッギングカーブの半値幅や、RHEEDによる像のパターンで評価することができる。また、表面性は、RHEED像のストリーク性、および表面粗さ(十点平均粗さR_z)で評価することができる。

【0059】本発明の上記酸化物薄膜の(002)面の反射のロッギングカーブの半値幅および表面の平坦性は、前述したとおりである。また、上記酸化物薄膜のRHEED像は、ストリーク性が高い。すなわち、RHEED像がストリークであって、しかもシャープである。

【0060】以上により、本発明の酸化物薄膜は、結晶性、およびその表面性がともに良好である。なお、上記ロッギングカーブの半値幅および基準長さ500nmでの十点平均粗さR_zの下限値は特にないが、小さければ小さいほどこのましい。現在のところ下限値はロッギングカーブの半値幅が上記した程度、十平均点粗さR_zが0.1nm程度である。

【0061】酸化物薄膜としての、酸化ジルコニウムまたは希土類金属元素(S_cおよびYを含む)により安定化された酸化ジルコニウムを主成分とするエピタキシャル膜は、組成が実質的にZrO₂のものおよび希土類(S_cおよびYを含む)を添加した安定化ジルコニアが好ましい。安定化ジルコニアに用いられる添加希土類元素は、Y、Pr、Ce、Nd、Gd、Tb、Dy、Ho、Erが好ましい。

【0062】希土類金属元素(S_cおよびYを含む)は、Si基板の格子定数と配向薄膜の格子定数と、該酸化物薄膜の格子定数とを好ましくマッチングさせるため、その種類が選択される。例えば、希土類金属元素(S_cおよびYを含む)としてYを用いたZ_{0.7}R_{0.3}O_{2-δ}の格子定数は0.52nmであった。この値はxの値により変化させることができる。例えば、上述したようにBaTiO₃結晶4格子に対しZr_{1-x}R_xO_{2-δ}結晶3格子とマッチングし、さらにxの値により調整可能である。

【0063】しかしながら、マッチングの調整可能領域がxの範囲内では限界がある。そこで希土類の種類を変えることにより、マッチングを可能にすることができる。例えばYの代わりに希土類のPrを用いる。このときZr_{1-x}R_xO_{2-δ}の格子定数を大きくすることが可

能で、BaTiO₃結晶とのマッチングを最適化することができる。このように酸化物薄膜中の希土類の種類と量を選択することにより、酸化物薄膜と配向薄膜の格子を好ましくマッチングさせることができる。

【0064】ZrO₂は高温から室温にかけて立方晶→正方晶→単斜晶と相転移を生じる。立方晶を安定化するために希土類元素を添加したものが、安定化ジルコニアである。Zr_{1-x}R_xO_{2-δ}膜の結晶性はxの範囲に依存する。Jpn. J. Appl. Phys. 27 (8) L1404-L1405 (1988)に報告されているように、xが0.2未満である組成域では正方晶または単斜晶の結晶になる。これまで、xが0.2以上の立方晶領域でのみ単一配向のエピタキシャル膜が得られている。ただし、xが0.75を超える領域では、立方晶ではあるが、例えば(001)単一配向は得られず、(111)配向の結晶が混入する。一方、正方晶または単斜晶となる領域では、J. Appl. Phys. 58 (6) 2407-2409 (1985)にも述べられているように、得ようとするもの以外の配向面が混入し、単一配向のエピタキシャル膜は得られていない。

【0065】我々の実験でも、xが0.75を越える領域では立方晶であるが目的とする結晶面以外の面が混入した。例えばZr_{1-x}R_xO_{2-δ}の(001)エピタキシャル膜を得ようすると、xがこの範囲では(111)の結晶が混入し、また、膜の表面凹凸も5nm程度と大きくなった。xの増大に伴ない、表面性は悪化する傾向にある。そして、この上にBaTiO₃膜を形成したところ、(001)単一配向を得ることができなかった。なお、本明細書では、c面配向に限らず、立方晶a面配向の場合でも(001)配向と表示することがある。

【0066】このような実験に基づき、Zr_{1-x}R_xO_{2-δ}におけるxの上限は、好ましくは0.75、より好ましくは0.50とする。そして、より平坦な表面を得るためには、xは好ましくは0.25以下、より好ましくは0.10以下である。

【0067】なお、酸素欠陥を含まない酸化ジルコニウムは、化学式ZrO₂で表わせるが、希土類を添加した酸化ジルコニウムは、添加した金属元素の種類、量および価数により酸素の量が変化するため、本発明の酸化物薄膜の組成を化学式Zr_{1-x}R_xO_{2-δ}とδを用いて表わした。δは通常0~0.5程度である。

【0068】またZrを含む酸化物薄膜は、酸素を除く構成元素中のZrの比率が好ましくは93mol%以上、より好ましくは93mol%超、さらに好ましくは95mol%以上、特に好ましくは98mol%以上、最も好ましくは99.5mol%以上である。純度が高ければ高いほど絶縁抵抗も高くなり、リーク電流も小さくなることから、絶縁特性を必要とする中間層として好ましい。またZrO₂はYSZにくらべ金属-絶縁体-半導体構造(MIS構造)を構成した場合、そのC-V特性でヒステリシスが

小さく、MIS素子として界面特性が優れているため、特に ZrO_2 は中間層として好ましい。上記 Zr の含有量の上限は、現在のところ99.99%である。 Zr を含む酸化物薄膜の Zr およびO以外の元素は、希土類金属やP等の不純物などである。酸化物中間層は、結晶性および表面平坦性に優れるものが好ましい。

【0069】また、特に上記酸化物薄膜が、上述した x が0.2未満の小さい領域、特に酸素をのぞく構成元素中の Zr の比率が前述したような93mol%以上である高純度 ZrO_2 のエピタキシャル膜である場合、単一配向エピタキシャル膜であることが好ましい。 $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$ において x が0.2～0.75の範囲でエピタキシャル膜が従来得られていることを述べたが、これまで、前述したような高純度 ZrO_2 では、単一配向でさらに上記した結晶性、表面性を有する薄膜は得られていなかった。

【0070】しかし本発明者らが検討を重ねた結果、後述する方法で形成することにより、前述した高純度 ZrO_2 を用いて単一配向で、さらに上記した結晶性、表面性を有する薄膜が得られた。この組成において、Si基板との熱膨張係数の差にもとずくと思われる残留応力の低減効果が確認された。 ZrO_2 の純度があがるにしたがい、この効果が著しいため、これは、 ZrO_2 の相転移により、Siとの残留応力が低減されるものと考えている。また、YSZ膜にくらべ高純度の酸化ジルコニウム薄膜は、膜の抵抗が高く、絶縁膜としても優れる。

【0071】酸化ジルコニウム薄膜の純度が高ければ高いほど絶縁性に優れ、また残留応力も減少する。

【0072】また、現在の高純度化技術では ZrO_2 と HfO_2 との分離は難しいので、 ZrO_2 の純度は、通常、 $Zr+Hf$ での純度を指している。したがって、本明細書における ZrO_2 の純度は、 Hf と Zr とを同元素とみなして算出された値であるが、 HfO_2 は本発明において ZrO_2 と全く同様に機能するため、問題はない。高純度の酸化ジルコニウム薄膜は、立方晶(100)配向、正方晶(001)配向、単斜晶(001)配向のいずれであってもよいが、単斜晶(001)配向であることが特に好ましい。

【0073】本発明の積層薄膜の酸化物薄膜として、以上説明した組成 $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$ エピタキシャル膜を用いると、粒界による物理量の攪乱等がなくなり、その上に形成される配向薄膜である $BaTiO_3$ 膜等の配向薄膜の結晶性が向上する。表面性、結晶性の悪い酸化物薄膜上には、例えば $BaTiO_3$ の(001)配向薄膜である単一配向エピタキシャル膜を得ることは難しい。すでに述べたように、(110)配向面が混在したり、また(110)配向が優先的に成長したりする。表面性、結晶性の優れた酸化物薄膜を設け、かつ、後述する配向薄膜の成長条件により、(001)配向のエピタキシャルペロブスカイト薄膜が得られる。エピタキシャル酸化物薄膜上に良質のエピタキシャルペロブスカイト薄膜が得られると、さらにこの上に

良質の他のペロブスカイト結晶膜、タングステンブロンズ結晶膜、金属結晶膜が得られる。この場合、組成 $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$ の第1のエピタキシャル膜と、ペロブスカイト、好ましくは $BaTiO_3$ 、 $SrTiO_3$ またはこれらの固溶体から構成される第2のエピタキシャル膜との2層構造全体が酸化物薄膜(下地層)であり、その上に高品質配向膜、すなわち、配向性の良好な他のペロブスカイト膜、タングステンブロンズ膜、金属膜が得られるということになる。

【0074】酸化物薄膜および配向薄膜の厚さは用途により異なるが、両薄膜の積層体を下地層として用いる場合、 Zr を含む酸化物薄膜(第1のエピタキシャル膜)は、2～50nm程度、配向薄膜(第2のエピタキシャル膜)は1～50nm程度、総計3～100nm程度が好ましい。 Zr を含む酸化物薄膜だけを下地層として用いる場合は、 Zr を含む酸化物薄膜は好ましくは2nm以上、より好ましくは10nm以上であり、好ましくは200nm以下、より好ましくは100nm以下である。そして、ペロブスカイトないしタングステンブロンズの配向薄膜を強誘電体層として用いるときには20～1000nm程度の厚さとする。

【0075】上記2層構造を下地層として用いるときには、酸化物薄膜の結晶性、表面性を損なわない程度に Zr を含む酸化物薄膜およびペロブスカイト配向薄膜はともに薄いものがよい。MFISやMFMIS構造の絶縁層として用いる場合には、特に酸化物薄膜である ZrO_2 を主成分とする薄膜は絶縁性に優れるため、酸化物薄膜を2～500nm程度とすることが好ましい。また、MISキャパシタの誘電体層やMISFETのゲート酸化物層等のように半導体デバイスの酸化物層として用いる場合には、酸化物薄膜を0.5～20nm、特に1～10nmと薄くし、配向薄膜を5～300nmとすることが好ましい。これは積層薄膜のキャパシタとしての容量を高くするためである。

【0076】なお、上記したような酸化ジルコニウム系薄膜上に以下に説明する希土類酸化物系薄膜を積層した構成の酸化物薄膜としてもよい。この場合、配向薄膜は希土類酸化物系薄膜の上に形成される。また、第1、第2のエピタキシャル膜を積層した構成の下地層においては、酸化ジルコニウム系薄膜と希土類酸化物系薄膜との積層体を第1のエピタキシャル膜と考える。また、この積層体の厚さの好ましい範囲は、希土類酸化物系薄膜を設けない場合の酸化ジルコニウム系薄膜の厚さ範囲と同じである。この積層体中において、両薄膜はいずれも0.5nmを下回らない厚さであることが好ましい。

【0077】この希土類酸化物系薄膜は、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuの少なくとも1種、特に、Ce、Pr、Nd、Gd、Tb、Dy、HoおよびErの少なくとも1種を含有する希土類酸化物から実質

的に構成されていることが好ましい。なお、2種以上の希土類元素を用いるとき、その比率は任意である。

【0078】このような希土類酸化物系薄膜は、基板上に直接形成する場合には基板の面配向によらず(111)配向を示すが、(001)配向の酸化ジルコニウム系薄膜の上に形成することにより、(001)配向の希土類酸化物系薄膜が得られる。酸化物薄膜として上記した安定化ジルコニアを用いたときには、C-V特性にヒステリシスがみられ、この点において ZrO_2 高純度膜に劣る。この場合、酸化ジルコニウム系薄膜上に希土類酸化物系薄膜を積層することにより、C-V特性のヒステリシスをなくすることができる。また、希土類酸化物系薄膜を積層することにより、強誘電体層との間での格子整合のマッチングがより良好となる。希土類酸化物系薄膜が積層されている場合、酸化ジルコニウム系薄膜は、元素分布が均一な膜であってもよく、膜厚方向に組成が変化する傾斜構造膜であってもよい。傾斜構造膜とする場合、基板側から希土類酸化物系薄膜側にかけて、酸化ジルコニウム系薄膜中の希土類元素含有率を徐々にまたは段階的に増大させると共に、 Zr 含有率を徐々にまたは段階的に減少させる。このような傾斜構造膜とすることにより、酸化ジルコニウム系薄膜と希土類酸化物系薄膜との間の格子のミスフィットが小さくなるか、あるいは存在しなくなり、希土類酸化物系薄膜を高結晶性のエピタキシャル膜とすることが容易となる。このような積層構造の場合、希土類酸化物系薄膜に添加する希土類元素は、酸化ジルコニウム系薄膜に添加する希土類元素と同一のものを用いることが好ましい。

【0079】酸化ジルコニウム系薄膜および希土類酸化物系薄膜には、特性改善のために添加物を導入してもよい。例えば、これらの層に Ca や Mg などのアルカリ土類元素をドーピングすると、膜のピンホールが減少し、リークを抑制することができる。また、 Al および Si は、膜の抵抗率を向上させる効果がある。さらに、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni などの遷移金属元素は、膜中において不純物による準位(トラップ準位)を形成することができ、この準位を利用することにより導電性の制御が可能になる。

【0080】なお、本発明の積層薄膜において、 Si 単結晶基板の基板表面、すなわち絶縁層膜形成表面が浅く(例えば5nm程度以下)酸化され、 SiO_2 などの層が形成されていてもよい。これは、 ZrO_2 を主成分とする酸化物薄膜中の酸素が Si 単結晶基板の基板表面に拡散する場合があるからである。また成膜の方法によっては、酸化物薄膜形成時に Si 基板表面に Si 酸化物層が残留する場合がある。

【0081】上記第1および第2のエピタキシャル膜からなる酸化物薄膜を下地層として、その上に形成される配向薄膜は、第2のエピタキシャル膜を構成するペロブスカイト以外のペロブスカイト、例えば、 $PbTiO_3$ 、 PZT 、 $PLZT$ 、その他の Pb 系ペロブスカイト等の単純ペロブスカイト；層状ペロブスカイト(K_2NiF_4 型を含む)を含む複合ペロブスカイト、例えば Bi 系ペロブスカイトなど； $(Sr, Ba)Nb_2O_6$ 、 $(Pb, Ba)Nb_2O_6$ 等のタングステンブロンズ型酸化物などであり、例えば、 $MFIS$ 構造の強誘電体(F)を構成するものである。この他、上記2層構造の下地層上に形成される配向薄膜としては、具体的には、 Bi 系酸化物超電導膜、 $YBa_2Cu_3O_{7-8}$ ($YBCO$)超電導膜等の高温超電導膜、さらには、 $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ 、 $La_{1-x}Sr_xCa_xRuO_3$ 等の酸化物導電膜、 In_2O_3 、 $In_2O_3(Sn)$ ドープ、その他酸化物導電膜、 Pt 、 Si 、 Ge 、 $GaAs$ 等の半導体や金属の膜が挙げられる。なお、導電性酸化物膜については、さらに後述する。

【0082】本発明の1層ないし多層構造の酸化物薄膜は、前記のとおり、メタル-強誘電体-絶縁体-半導体の $MFIS$ 構造やメタル-強誘電体-メタル-絶縁体-半導体の $MFMIS$ 構造の絶縁体に好適である。 $MFIS$ 構造では、半導体、好ましくは $Si(100)$ 面上に、1層ないし多層構造の酸化物薄膜を設け、この上に本発明の誘電体薄膜あるいは他の強誘電体薄膜を設けてもよい。

【0083】一方、 $MFMIS$ 構造では、好ましくは $Si(100)$ 面上に、好ましくは2層構造の酸化物薄膜を絶縁層(I)として設け、この上に導電性エピタキシャル膜を金属電極膜として形成し、さらに本発明のあるいは他の強誘電体薄膜を設ける。

【0084】金属電極薄膜は、強誘電体薄膜用の電極および強誘電体薄膜のメモリー応用に必要な $MFMIS$ 構造を構成するために必要な導電性薄膜として使用する。すなわち、 $Si(100)$ 面を表面に有する Si 単結晶基板上に、例えば、 Pt 、 Ir 、 Os 、 Re 、 Pd 、 Rh および Ru から選ばれる金属のうちの少なくとも1種類で形成され、基板表面と平行に正方晶(001)または立方晶(100)単一配向したエピタキシャル膜を形成し、これを金属電極薄膜として用いる。

【0085】電極薄膜は、金属が好ましいが、金属でなくとも導電性エピタキシャル膜であればよい。導電性エピタキシャル膜が強誘電体層の下側の電極として機能するとともに、この中間層との格子整合性もよく結晶性の高い強誘電体層が得られる。

【0086】金属電極薄膜は、 Pt 、 Ir 、 Os 、 Re 、 Pd 、 Rh および Ru の少なくとも1種を含有する金属単体または合金が好ましい。導電性エピタキシャル膜としての導電性酸化物膜は、以下の導電性酸化物を含むことが好ましい。

【0087】 $NaCl$ 型酸化物： TiO 、 VO 、 NbO 、 RO_{1-x} (ここで、 R ：一種以上希土類(Sc および Y を含む)、 $0 \leq x < 1$)、 $LiVO_2$ 等。

【0088】スピネル型酸化物： LiTi_2O_4 ， $\text{LiM}_x\text{T}_{12-x}\text{O}_4$ （ここで、 $\text{M}=\text{Li}, \text{Al}, \text{Cr}$ ， $0 < x < 2$ ）， $\text{Li}_{1-x}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_4$ （ここで、 $\text{M}=\text{Mg}, \text{Mn}$ ， $0 < x < 1$ ）， LiV_2O_4 ， Fe_3O_4 ，等。

【0089】ペロブスカイト型酸化物： ReO_3 ， WO_3 ， MxReO_3 （ここで、 M 金属， $0 < x < 0.5$ ）， MxWO_3 （ここで、 $\text{M}=\text{金属}$ ， $0 < x < 0.5$ ）， $\text{A}_2\text{P}_8\text{W}_{32}\text{O}_{112}$ （ここで、 $\text{A}=\text{K}, \text{Rb}, \text{Tl}$ ）， $\text{Na}_x\text{TayW}_{1-y}\text{O}_3$ （ここで、 $0 \leq x < 1$ ， $0 < y < 1$ ）， RNbO_3 （ここで、 R ：一種類以上の希土類（ScおよびYを含む））， $\text{Na}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NbO}_3$ （ここで、 $0 \leq x \leq 1$ ）， RTiO_3 （ここで、 R ：一種類以上の希土類（ScおよびYを含む））， $\text{Ca}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1-y}$ （ここで、 $n=2, 3, \dots$ ， $y > 0$ ）， CaVO_3 ， SrVO_3 ， $\text{R}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$ （ここで、 R ：一種類以上の希土類（ScおよびYを含む））， $0 \leq x \leq 1$ ）， $\text{R}_{1-x}\text{Ba}_x\text{VO}_3$ （ここで、 R ：一種類以上の希土類（ScおよびYを含む））， $0 \leq x \leq 1$ ）， $\text{Sr}_{n+1}\text{V}_n\text{O}_{3n+1-y}$ （ここで、 $n=1, 2, 3, \dots$ ， $y > 0$ ）， $\text{Ba}_{n+1}\text{V}_n\text{O}_{3n+1-y}$ （ここで、 $n=1, 2, 3, \dots$ ， $y > 0$ ）， $\text{R}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13-y}$ （ここで、 R ：一種類以上の希土類（ScおよびYを含む））， $0 \leq y \leq 1$ ）， $\text{R}_5\text{SrCu}_6\text{O}_{15}$ （ここで、 R ：一種類以上の希土類（ScおよびYを含む））， $\text{R}_2\text{SrCu}_2\text{O}_{6.2}$ （ここで、 R ：一種類以上の希土類（ScおよびYを含む））， $\text{R}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$ （ここで、 R ：一種類以上の希土類（ScおよびYを含む））， CaCrO_3 ， SrCrO_3 ， RMnO_3 （ここで、 R ：一種類以上の希土類（ScおよびYを含む））， $\text{R}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ （ここで、 R ：一種類以上の希土類（ScおよびYを含む））， $0 \leq x \leq 1$ ）， $\text{R}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ （ここで、 R ：一種類以上の希土類（ScおよびYを含む））， $0 \leq x \leq 1$ ）， $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{MnO}_{3-y}$ （ここで、 R ：一種類以上の希土類（ScおよびYを含む））， $0 \leq x \leq 1$ ， $0 \leq y \leq 1$ ）， CaFeO_3 ， SrFeO_3 ， BaFeO_3 ， SrCoO_3 ， BaCoO_3 ， RCO_3 （ここで、 R ：一種類以上の希土類（ScおよびYを含む））， $\text{R}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ （ここで、 R ：一種類以上の希土類（ScおよびYを含む））， $0 \leq x \leq 1$ ）， $\text{R}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ （ここで、 R ：一種類以上の希土類（ScおよびYを含む））， $0 \leq x \leq 1$ ）， RNiO_3 （ここで、 R ：一種類以上の希土類（ScおよびYを含む））， RCuO_3 （ここで、 R ：一種類以上の希土類（ScおよびYを含む））， RNbO_3 （ここで、 R ：一種類以上の希土類（ScおよびYを含む））， $\text{Nb}_{12}\text{O}_{29}$ ， CaRuO_3 ， $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{Ru}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_3$ （ここで、 R ：一種類以上の希土類（ScおよびYを含む））， $0 \leq x \leq 1$ ， $0 \leq y \leq 1$ ）， SrRuO_3 ， $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{RuO}_3$ （ここで、 $0 \leq x \leq 1$ ）， $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_3$ （ここで、 $0 < x < 1$ ）， BaRuO_3 ， $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{RuO}_3$ （ここで、 $0 < x < 1$ ）， $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{RuO}_3$ ， $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{RuO}_3$ （ここで、 $0 < x \leq 1$ ）， $(\text{R}, \text{Na})\text{RuO}_3$ （ここで、 R ：一種類以上の希土類（ScおよびYを含む））， $(\text{R}, \text{M})\text{RhO}_3$ （ここで、 R ：一種類以上の希土類（ScおよびYを含む））， $\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ）， SrIrO_3 ， BaPbO_3 ， $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{PbO}_{3-y}$ （ここで、 $0 \leq y < 1$ ）， $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ （ここで、 $0 < x \leq 1$ ）， $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ （ここで、 $0 < x \leq 1$ ）， $\text{Sr}(\text{Pb}, \text{Sb})\text{O}_{3-y}$ （ここで、 $0 \leq y < 1$ ）， $\text{Sr}(\text{Pb}, \text{Bi})\text{O}_{3-y}$ （ここで、 $0 \leq y < 1$ ）， $\text{Ba}(\text{Pb}, \text{Sb})\text{O}_{3-y}$ （ここで、 $0 \leq y < 1$ ）， Ba

$(\text{Pb}, \text{Bi})\text{O}_{3-y}$ （ここで、 $0 \leq y < 1$ ）， MMoO_3 （ここで、 $\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ）， $(\text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr})\text{TiO}_{3-x}$ （ここで、 $0 \leq x$ ），等。

【0090】層状ペロブスカイト型酸化物（ K_2NiF_4 型を含む）： $\text{R}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ （ここで、 $\text{R}:\text{Ba}, \text{Sr}$ ，希土類（ScおよびYを含む）のうち一種類以上， $n=1\sim 5$ の整数）， $\text{R}_{n+1}\text{Cu}_n\text{O}_{3n+1}$ （ここで、 $\text{R}:\text{Ba}, \text{Sr}$ ，希土類（ScおよびYを含む）のうち一種類以上， $n=1\sim 5$ の整数）， Sr_2RuO_4 ， Sr_2RhO_4 ， Ba_2RuO_4 ， Ba_2RhO_4 ，等。

【0091】パイロクロア型酸化物： $\text{R}_2\text{V}_2\text{O}_{7-y}$ （ここで、 R ：一種類以上の希土類（ScおよびYを含む））， $0 \leq y < 1$ ）， $\text{Ti}_2\text{Mn}_2\text{O}_{7-y}$ （ここで、 $0 \leq y < 1$ ）， $\text{R}_2\text{Mo}_2\text{O}_{7-y}$ （ここで、 R ：一種類以上の希土類（ScおよびYを含む））， $0 \leq y < 1$ ）， $\text{R}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-y}$ （ここで、 $\text{R}:\text{Tl}, \text{Pb}, \text{Bi}$ ，希土類（ScおよびYを含む）のうち一種類以上， $0 \leq y < 1$ ）， $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Pt}_{2-x}\text{Ru}_x\text{O}_{7-y}$ （ここで、 $0 \leq x \leq 2$ ， $0 \leq y < 1$ ）， $\text{Pb}_2(\text{Ru}, \text{Pb})\text{O}_{7-y}$ （ここで、 $0 \leq y < 1$ ）， $\text{R}_2\text{Rh}_2\text{O}_{7-y}$ （ここで、 $\text{R}:\text{Tl}, \text{Pb}, \text{Bi}, \text{Cd}$ ，希土類（ScおよびYを含む）のうち一種類以上， $0 \leq y < 1$ ）， $\text{R}_2\text{Pd}_2\text{O}_{7-y}$ （ここで、 $\text{R}:\text{Tl}, \text{Pb}, \text{Bi}, \text{Cd}$ ，希土類（ScおよびYを含む）のうち一種類以上， $0 \leq y < 1$ ）， $\text{R}_2\text{Re}_2\text{O}_{7-y}$ （ここで、 $\text{R}:\text{Tl}, \text{Pb}, \text{Bi}, \text{Cd}$ ，希土類（ScおよびYを含む）のうち一種類以上， $0 \leq y < 1$ ）， $\text{R}_2\text{Os}_2\text{O}_{7-y}$ （ここで、 $\text{R}:\text{Tl}, \text{Pb}, \text{Bi}, \text{Cd}$ ，希土類（ScおよびYを含む）のうち一種類以上， $0 \leq y < 1$ ）， $\text{R}_2\text{Ir}_2\text{O}_{7-y}$ （ここで、 $\text{R}:\text{Tl}, \text{Pb}, \text{Bi}, \text{Cd}$ ，希土類（ScおよびYを含む）のうち一種類以上， $0 \leq y < 1$ ）， $\text{R}_2\text{Pt}_2\text{O}_{7-y}$ （ここで、 $\text{R}:\text{Tl}, \text{Pb}, \text{Bi}, \text{Cd}$ ，希土類（ScおよびYを含む）のうち一種類以上， $0 \leq y < 1$ ）等。

【0092】その他の酸化物： $\text{R}_4\text{Re}_5\text{O}_{19}$ （ここで、 R ：一種類以上の希土類（ScおよびYを含む））， $\text{R}_4\text{Ru}_6\text{O}_{19}$ （ここで、 R ：一種類以上の希土類（ScおよびYを含む））， $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ ， V_2O_3 ， Ti_2O_3 ， Rh_2O_3 ， VO_2 ， CrO_2 ， NbO_2 ， MoO_2 ， WO_2 ， ReO_2 ， RuO_2 ， RhO_2 ， OsO_2 ， IrO_2 ， PtO_2 ， PdO_2 ， V_3O_5 ， $\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$ （ $n=4$ から 9 の整数）， SnO_{2-x} （ここで、 $0 \leq x < 1$ ）， $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ ， $(\text{M}, \text{Mo})\text{O}$ （ここで、 $\text{M}=\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Tl}$ ）， $\text{Mo}_n\text{O}_{3n-1}$ （ $n=4, 8, 9, 10$ ）， $\text{Mo}_{17}\text{O}_{47}$ ， $\text{Pd}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}$ （ここで、 $x \leq 0.1$ ）等。Inを含む酸化物。

【0093】これらのうち特に、Inを含む酸化物または導電性ペロブスカイト酸化物が好ましく、特に In_2O_3 、 In_2O_3 （Snドープ）、 RCO_3 、 RMnO_3 、 RNiO_3 、 R_2CuO_4 、 $(\text{R}, \text{Sr})\text{CoO}_3$ 、 $(\text{R}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{RuO}_3$ 、 $(\text{R}, \text{Sr})\text{RuO}_3$ 、 SrRuO_3 、 $(\text{R}, \text{Sr})\text{MnO}_3$ （Rは、YおよびScを含む希土類）、およびそれらの関連化合物が好ましい。導電性の金属または金属酸化物は、バルクでの比抵抗が $10^{-5} \sim 10^{-2} \Omega\text{cm}$ であることが好ましい。また薄膜としての比抵抗は $10^{-5} \sim 10^{-2} \Omega\text{cm}$ であることが好ましい。また超電導材料でもよい。

【0094】これらの導電性エピタキシャル薄膜は、電極として機能するとともに、導電性エピタキシャル薄膜の上に形成される強誘電体層の格子定数と、自らの格子定数とを好ましくマッチングさせ、結晶性の高い強誘電体層を形成する役割を果たす。このため、金属電極薄膜ないし導電性酸化物膜は結晶性および表面平坦性に優れるものが好ましい。金属電極薄膜ないし導電性酸化物膜は、立方晶(100)、正方晶(001)、斜方晶(001)または単斜晶(001)配向の結晶が好ましく、特にこれらの単一配向、さらにはエピタキシャル膜であることが好ましい。

【0095】導電性エピタキシャル膜の膜厚は用途により異なるが、前記のとおり5～500nm、好ましくは50～150nm程度が好ましい。導電性エピタキシャル膜の結晶性、表面性を損なわない程度に薄いものがよい。また、特に導電性エピタキシャル膜を電極として機能させる場合には、50～500nm程度のものが好ましい。

【0096】いずれの場合も第1および第2のエピタキシャル膜を下地層として用いるまでもなく、第1のエピタキシャル膜のみの下地層上にエピタキシャル成長が可能な材料もあるが、積層構造の酸化物薄膜を下地層として用いると下地がペロブスカイト構造であるので、その上にさらに高品質の配向膜が得られる。

【0097】本発明の電子デバイス用基板は、均一な上記積層薄膜を有する大面積基板、例えば10cm²以上の基板面積を持つことができる。これにより、基板のみならずこの基板を用いて製造された電子デバイスも従来に比べて極めて安価なものとなる。なお、基板の面積の上限は特にはないが、現状では2インチ～8インチのSiウエハーを用いた半導体プロセス、特に6インチタイプが主流で、これに対応が可能である。またSiウエハー全面でなくとも、2～8インチ基板内であれば、部分的にマスク等で選択して積層薄膜を得ることも可能である。

【0098】次に、本発明の酸化物薄膜の形成方法について詳細に説明する。

【0099】なお、本発明の形成方法を実施するにあたっては、図1に示したような蒸着装置1を用いることが望ましい。

【0100】蒸着装置1は、真空槽1aを有し、この真空槽1a内には、下部に単結晶基板2を保持するホルダ3が配置されている。このホルダ3は、回転軸4を介してモータ5に接続されており、このモータ5によって回転され、上記単結晶基板2をその基板面内で回転させることができるようになっている。上記ホルダ3内には、単結晶基板2を加熱するヒータ6が内蔵されている。

【0101】蒸着装置1は、また、酸化性ガス供給装置7を備えており、この酸化性ガス供給装置7の酸化性ガス供給口8は、上記ホルダ3の直ぐ下方に配置されている。これによって、酸化性ガスは、単結晶基板2近傍でその分圧が高くなるようになっている。ホルダ3の更

に下方には、Ba蒸発部9、Ti蒸発部10、Zr蒸発部11および希土類金属元素(ScおよびYを含む)蒸発部12が配置されている。これらのBa蒸発部9、Ti蒸発部10、Zr蒸発部11および希土類金属元素(ScおよびYを含む)蒸発部12には、それぞれの金属源の他に、金属源に蒸発のためのエネルギーを供給するためのエネルギー供給装置(電子線発生装置、抵抗加熱装置等)が配置されている。なお、図において、Pは、真空ポンプである。

【0102】本発明の積層薄膜の形成方法においては、まず、上記ホルダにSi単結晶基板をセットする。このとき、単結晶基板としては、Siの単結晶基板が用いられ、目的の酸化物薄膜が形成される基板表面として、

(100)面が選択される。基板表面上に形成される機能膜をエピタキシャル成長させた単結晶とし、しかも結晶を適切な方位とするためである。なお、基板表面は、鏡面仕上げのウエハーを用い表面をエッチング洗浄しておくことが好ましい。エッチング洗浄は40%フッ化アンモニウム水溶液等によりおこなう。

【0103】この基板上に、本出願人がすでに特願平7-93024号として提案した方法でZrO₂を主成分とするエピタキシャル膜を形成し、酸化物薄膜とする。

【0104】本発明の酸化物薄膜の形成方法においては、上記既出願特許に述べられている方法を用いることができる。以下、まず、酸化物薄膜の形成方法について説明し、さらに、その次に、その上に形成する配向薄膜の形成方法について説明する。

【0105】ここでは、酸化物薄膜としてZrO₂薄膜、配向薄膜としてBaTiO₃薄膜を例にとり説明する。

【0106】はじめに、酸化物薄膜の形成方法について説明する。この方法においては、まず、上記ホルダに単結晶基板をセットする。清浄化されたSi単結晶基板は、極めて反応性が高いため、これを保護する目的と、ZrO₂を主成分とする良好なエピタキシャル膜を成長させる目的で、Si単結晶基板の基板表面を次のようにして表面処理する。

【0107】まず、基板表面が清浄化されたSi単結晶基板を真空槽中に配置し、酸化性ガスを導入しつつ加熱して、Si単結晶基板表面に、Si酸化物層を形成する。酸化性ガスとしては、酸素、オゾン、原子状酸素、NO₂等を用いることができる。清浄化されたSi単結晶基板の基板表面は、上記したように極めて反応性に富むため、これを保護膜として用い、Si単結晶基板表面を再配列、汚染などから保護する。上記Si酸化物層の層厚は、0.2～10nm程度とすることが好ましい。

0.2nm未満ではSi表面の保護が不完全であるからである。上限を10nmとした理由は、後述する。

【0108】上記の加熱は、300～700℃の温度に、0～10分程度保持して行う。このとき、昇温速度

は、 $30\sim70^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 程度とする。温度が高すぎたり、昇温速度が速すぎると、Si酸化膜の形成が不十分になり、逆に、温度が低すぎたり、保持時間が長すぎると、Si酸化膜が厚すぎてしまう。

【0109】酸化性ガスの導入は、例えば酸化性ガスとして酸素を用いる場合、真空槽内を当初 $1\times10^{-7}\sim1\times10^{-4}$ Torr程度の真空中にし、酸化性ガスの導入により、少なくともSi単結晶基板の近傍の雰囲気酸素分圧が 1×10^{-4} Torr程度以上となるようにすることが好ましい。真空槽において処理する場合の酸素分圧の上限は 1×10^{-1} Torr程度であるが、空气中で加熱して熱酸化することによりSi酸化膜を形成してもよい。

【0110】上記工程後、真空中で加熱する。Si表面結晶は、保護膜により、保護されているので、残留ガスである炭化水素と反応してSiC膜が形成される等の汚染がない。

【0111】加熱温度は、 $600\sim1200^{\circ}\text{C}$ 、特に $700\sim1100^{\circ}\text{C}$ とすることが好ましい。 600°C 未満であると、Si単結晶基板表面に後述する 1×1 構造が得られない。 1200°C を超えると、保護膜によるSi表面結晶の保護が十分でなくSi単結晶基板の結晶性が乱れてしまう。

【0112】このような加熱を行いながら、Zrと酸化性ガスまたはZrおよび希土類金属と酸化性ガスを表面に供給する。この過程でZr等の金属は、前工程で形成したSi酸化物による保護膜を還元し、除去する。同時に露出したSi表面結晶表面にZrと酸素またはZrと希土類金属元素および酸素により、 1×1 の表面構造が形成される。このときのSi単結晶基板の近傍の雰囲気酸素分圧は、 1×10^{-4} Torr以上 1×10^{-1} Torr程度以下となるようにすることが好ましい。

【0113】表面構造は、RHEEDによる像のパターンで調べることができる。例えば、本発明が目的とする 1×1 の表面構造の場合、電子線入射方向が $[110]$ で図2の(a)に示したような1倍周期C1の完全なストリークパターンとなり、入射方向を $[1-10]$ にしても全く同じパターンとなる。一方、Si単結晶清浄表面は、たとえば (100) 面の場合 1×2 、 2×1 、または、 1×2 と 2×1 が混在している表面構造となる。このような場合には、RHEED像のパターンは、電子線の入射方向 $[110]$ または $[1-10]$ のいずれか、または両方で図2の(b)に示したような、1倍周期C1と2倍周期C2を持つパターンになる。本発明の 1×1 の表面構造においては、上記RHEEDのパターンでみて、入射方向が $[110]$ および $[1-10]$ 両方で、図2の(b)の2倍周期C2が見られない。

【0114】またSi (100) 清浄表面は、 1×1 構造を示す場合がある。われわれの実験でも何度か観察されたが、 1×1 を示す条件は不明確であり、安定に再現性よく 1×1 をSi清浄面で得ることは、現状では不可

能である。

【0115】 1×2 、 2×1 、 1×1 いずれの構造のSi清浄面は、真空中、高温で汚染されやすく、特に残留ガス中に含まれる炭化水素と反応し表面にSiCを形成し、基板表面の結晶が乱れる。したがって、Si基板上に酸化膜を結晶成長させる際に適した 1×1 構造を安定に形成することがこれまで不可能であった。

【0116】ZrまたはZrおよび希土類金属の供給量は、その酸化物換算で、 $0.3\sim10\text{nm}$ 、特に $3\sim7\text{nm}$ 程度が好ましい。 0.3nm 未満では、Si酸化物の還元効果が十分に発揮できず、 10nm を超えると表面に原子レベルの凹凸が発生し易くなり、表面の結晶の配列は、凹凸により、 1×1 構造でなくなることがあるためである。なお、上記Si酸化物層の層厚の上限の好ましい値を 10nm とした理由は、 10nm を超えると、上記のように金属を供給してもSi酸化物層を十分に還元できなくなる可能性がでてくるからである。

【0117】酸化性ガスとして酸素を用いる場合は、 $2\sim50\text{cc}/\text{分}$ 程度供給することが好ましい。最適酸素量は、真空槽の大きさ、ポンプの排気速度その他の要因で決まり、あらかじめ最適な流量を求めておく。

【0118】以上のSi基板表面処理を行う理由は、以下のとおりである。

【0119】結晶表面の数原子層における表面構造は、バルク(3次元的な大きな結晶)の結晶構造を切断したときに考えられる仮想的な表面の原子配列構造とは一般に異なる。それは片側の結晶がなくなることにより表面に現れた原子の周囲の状況が変化し、これに対応してエネルギーのより低い安定な状態になろうとするからである。その構造変化は、主として、原子位置の緩和に留まる場合と、原子の組み換えが生じ、再配列構造を形成する場合とがある。前者はほとんどの結晶表面で存在する。後者は一般に表面の超格子構造を形成する。バルクの表面構造の単位ベクトルの大きさをa、bとすると、ma、nbの大きさの超格子構造が生じた場合これを $m\times n$ 構造とよぶ。清浄化されたSi (100) の表面は、 1×2 または 2×1 構造、Si (111) 表面は、 7×7 または 2×8 構造の大きな単位メッシュをもつ複雑な超構造となる。また、これら、清浄化されたSi表面は、反応性に富み、とくに、酸化物薄膜をエピタキシャル形成する温度(700°C 以上)では、真空中の残留ガス、とくに炭化水素と反応をおこし、表面にSiCが形成されることにより基板表面が汚染され、表面結晶が乱れる。

【0120】Si基板上に酸化物をエピタキシャル成長させるためには、Si表面の構造が安定で、かつ結晶構造情報を成長させる酸化物膜へ伝える役割を果たさなければならない。酸化物エピタキシャル膜結晶において、バルク結晶構造を切断したときに考えられる原子配列構造は 1×1 構造となるので、酸化物をエピタキシャル成

長ささせるための基板の表面構造は、 1×2 、 2×1 、 7×7 または 2×8 構造の大きな単位メッシュをもつ複雑な超構造は好ましくなく、安定な 1×1 構造が必要である。また、エピタキシャル成長は、 700°C 以上の温度で行うため、反応性に富んだSi表面を保護する必要がある。

【0121】次に、以上のように、表面が処理されたSi単結晶基板を用いて ZrO_2 を主成分とする単一配向エピタキシャル膜を形成する。

【0122】この ZrO_2 を主成分とする単一配向エピタキシャル膜の形成にあたっては、まず、表面を処理したSi単結晶基板を加熱する。成膜時における加熱温度は ZrO_2 の結晶化のために 400°C 以上が望ましく、さらに、約 750°C 以上が結晶性が優れ、特に分子レベルでの表面平坦性を得るためには 850°C 以上が好ましい。なお、単結晶基板の加熱温度の上限は、 1300°C 程度である。

【0123】次いで、Zrを電子ビーム等で加熱し蒸発させ、基板表面に供給すると共に、酸化性ガスおよび必要に応じ希土類元素を基板表面に供給して、 ZrO_2 を主成分とする薄膜を形成する。成膜速度は、好ましくは 0.01nm/s 以上、より好ましくは 0.03nm/s 以上、さらに好ましくは 0.05nm/s 以上であり、また、好ましくは 1.00nm/s 以下、より好ましくは 0.50nm/s 以下、さらに好ましくは 0.10nm/s 以下である。成膜速度が遅すぎると成膜速度を一定に保つことが難しくなり、一方、成膜速度が速すぎると、形成される薄膜の結晶性が悪くなり、表面に凹凸が生じてしまう。

【0124】このため、 ZrO_2 薄膜の蒸着に先立ち、Zr金属および希土類金属元素が、蒸着源に加えた電力条件により単位時間あたりどの程度蒸発し、それらの金属および酸化物の蒸着膜を形成するかを真空蒸着槽内の基板近傍に設置した膜厚計により測定し校正しておく。上記酸化性ガスとしては、酸素、オゾン、原子状酸素、 NO_2 等を用いることができる。ここでは、以下酸素を用いることとして説明する。酸素は真空ポンプで継続的に槽内を排気しつつ真空蒸着槽内に設けられたノズルにより、 $2 \sim 50\text{cc/分}$ 、好ましくは $5 \sim 25\text{cc/分}$ の酸素ガスを継続的に噴射させ、真空槽内の少なくとも単結晶基板近傍に $10^{-3} \sim 10^{-1}\text{Torr}$ 程度の酸素雰囲気を作る。最適酸素量は、チャンパーの大きさ、ポンプの排気速度その他の要因により決まり、あらかじめ適当な流量を求めておく。ここで酸素ガス圧の上限を 10^{-1}Torr としたのは、同真空槽内にある蒸発源中の金属源を劣化させることなく、かつその蒸発速度を一定に蒸着させるためである。さらに真空蒸着槽に酸素ガスを導入するに際しては、単結晶基板の表面にその近傍から酸素ガスを噴射し、単結晶基板近傍付近にだけ高い酸素分圧の雰囲気をつくるとよく、これにより少ない酸素導入量で基板上での反応をより促進させることができる。この時、

真空槽内は継続的に排気されているので真空槽のほとんどの部分は $10^{-4} \sim 10^{-6}\text{Torr}$ の低い圧力になっている。

【0125】また単結晶基板の 1cm^2 程度の狭い領域では、この方法で単結晶基板上で酸化反応を促進することができるが、基板面積が 10cm^2 以上、たとえば直径2インチの大きな単結晶基板面積に成膜するためには図1のように基板を回転させ、高酸素分圧を基板全面に供給することにより、大面積での膜作製が可能となる。このとき、基板の回転数は、 10rpm 以上であることが望ましい。回転数が遅いと基板面内で膜厚の分布が生じるためである。この基板の回転数の上限は特にないが、通常は真空装置の機構上 120rpm 程度である。

【0126】さらに、この ZrO_2 を主成分とするエピタキシャル膜を蒸着基板とし、さらに配向薄膜である BaTiO_3 膜または SrTiO_3 膜または BaTiO_3 の固溶体膜を形成し、積層薄膜を得る方法を説明する。ここでは BaTiO_3 を例にとり説明する。酸化物薄膜の成膜が完了した上記の蒸着基板は真空槽中に配置され加熱されている。酸化性ガスを導入しつつ加熱し続ける。

【0127】次いで、Baを電子ビーム等で加熱し蒸発を行う。Ba金属、および酸化性ガスを単結晶基板に供給する。同時にTiも同様な方法で供給し、その供給量はBa:Ti=1:1になるようにし、 BaTiO_3 エピタキシャル薄膜を得る。ここで、成膜時の蒸着基板の温度および成膜初期のBa/Ti供給量比は、 BaTiO_3 膜の配向性に影響を及ぼし、 BaTiO_3 エピタキシャル結晶の面方位関係が $\text{BaTiO}_3(001)//\text{Zr}_{1-x}\text{R}_x\text{O}_2-\delta(001)//\text{Si}(100)$ 、かつ $\text{BaTiO}_3[100]//\text{Zr}_{1-x}\text{R}_x\text{O}_2-\delta[100]//\text{Si}[010]$ で形成するためには、 BaTiO_3 成膜時における加熱温度は $800 \sim 1300^\circ\text{C}$ 、好ましくは $900 \sim 1200^\circ\text{C}$ が望ましい。ここでいう成長初期とは $0 \sim 1\text{nm}$ 膜厚の範囲内である。

【0128】成長初期のBa/Ti供給量比は、モル比で $0 \sim 1$ 、好ましくは $0 \sim 0.8$ とすることが望ましい。ここでBa/Ti比が0とした理由は、成長初期にTiのみを供給してもよいことを示す。その理由は、加熱温度が低すぎたりまた成長初期のBa/Ti比が適切でないと形成される BaTiO_3 は目的とする(001)配向でなく(110)配向になるか、または(001)配向 BaTiO_3 薄膜に(110)配向が混在してしまう。初期のBa/Ti比が大きすぎると、供給されたBaが下地の ZrO_2 と反応し、目的の配向を有する BaTiO_3 が得られなくなってくる。Baと ZrO_2 の反応を避けるために、成長初期にはTi過剰にすることが好ましい。温度が高すぎると積層膜は相互拡散し結晶性が低下する。成膜速度は、 $0.05 \sim 1.00\text{nm/s}$ 、好ましくは $0.100 \sim 0.500\text{nm/s}$ とすることが望ましい。その理由は、遅すぎると、金属の蒸発源が導入した酸素により酸化されて蒸発速度が不安定になり、組成を一定にできない。また速すぎると形成される薄膜の結晶性が悪く表面に凸凹が生

じる。このため、BaTiO₃薄膜の蒸着に先立ち、Ba金属およびTi金属が、蒸着源に加えた電力量条件により単位時間あたりどの程度蒸発し、それらの金属および酸化物の蒸着膜を形成するかを真空蒸着槽内の基板近傍に設置した膜厚計により測定し較正しておく。なお、他のペロブスカイトでも、タングステンブロンズでも周知のようにAサイト金属とBサイト金属とが存在するが、初期の供給はペロブスカイトでA/Bが0~1、特に0~0.8、タングステンブロンズで0~0.5となるようにすることが好ましい。

【0129】上記酸化性ガスとしては、酸素、オゾン、原子状酸素、NO₂等を用いることができる。ここでは、以下酸素を用いることとして説明する。酸素は真空ポンプで継続的に槽内を排気しつつ真空蒸着槽内に設けられたノズルにより、2~50cc/分、好ましくは5~25cc/分の酸素ガスを継続的に噴射させ、真空槽内の少なくとも単結晶基板近傍に10⁻³~10⁻¹Torr程度の酸素雰囲気を作る。最適酸素量は、チャンパーの大きさ、ポンプの排気速度その他の要因により決まり、あらかじめ適当な流量を求めておく。ここで酸素ガス圧の上限を10⁻¹Torrとしたのは、同真空槽内にある蒸発源中の金属源を劣化させることなく、かつその蒸発速度を一定に蒸着させるためである。さらに真空蒸着槽に酸素ガスを導入するに際しては、単結晶基板の表面にその近傍から酸素ガスを噴射し、単結晶基板近傍付近にだけ高い酸素分圧の雰囲気をつくるとよく、これにより少ない酸素導入量で基板上での反応をより促進させることができる。この時、真空槽内は継続的に排気されているので真空槽のほとんどの部分は10⁻⁴~10⁻⁶Torrの低い圧力になっている。

【0130】また単結晶基板の1cm²程度の狭い領域では、この方法で単結晶基板上で酸化反応を促進することができるが、基板面積が10cm²以上、たとえば直径2インチの大きな単結晶基板面積に成膜するためには図1のように基板を回転させ、高酸素分圧を基板全面に供給することにより、大面積での膜作製が可能となる。このとき、基板の回転数は、10rpm以上であることが望ましい。回転数が遅いと基板面内で膜厚の分布が生じるためである。この基板の回転数の上限は特にないが、通常は真空装置の機構上120rpm程度である。このように本発明の積層薄膜が得られる。なお、金属エピタキシャル膜の成膜は常法に従う。

【0131】以上、製造方法の詳細を説明したが、この製造方法は、従来の真空蒸着法、スパッタリング法、レーザーアブレーション法の比較において特に明確なごとく、不純物の介在の余地のない、しかも制御しやすい操作条件下で実施しうるため、再現性よく完全性が高い目的物を大面積で得るのに好適である。さらに本方法をMBE装置を用いても、全く同様に目的薄膜を得ることができる。

【0132】さらにその上に金属配向膜、BaTiO₃以外のペロブスカイト材料あるいはタングステンブロンズ材料の配向膜を多層に形成することができる。この場合、配向膜は、蒸着法、スパッタリング法、ゾルゲル法によっても形成できる。

【0133】なお、これらの配向膜形成後、必要に応じてアニールを施してもよい。例えば、Bi酸化物膜等の酸化物配向膜では、酸素欠陥によりリークが多くなることがあるが、空気中等の酸化性雰囲気中でアニールを施すことにより、酸素欠陥を減らして絶縁性を向上させることができる。アニール温度は、好ましくは400~850℃、より好ましくは450~800℃であり、アニール時間は、好ましくは1秒間~30分間、より好ましくは5~15分間である。なお、酸化物配向膜の上に電極層を設ける場合、アニールは電極層形成前に行ってもよく、形成後に行ってもよい。

【0134】以上のようにして得られた積層酸化物薄膜およびこれを用いた電子デバイス用基板は、例えば、そのままの構造で半導体プロセスにより加工し、従来のSiO₂を代替することによりDRAM用のコンデンサおよびゲートとして構成され、また、さらに半導体プロセスによりFET等とともに集積化することにより不揮発性メモリーが構成される。さらに本基板上に機能膜としてSiを形成することによりSOIデバイスとして応用でき、また超電導体の機能膜を形成することにより、赤外線センサ、光変調器、光スイッチOEICが構成される。またSQUID、ジョセフソン素子、超電導トランジスタ、電磁波センサおよび超電導配線LSIに応用することもできる。

【0135】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

【0136】実施例1

酸化物薄膜を成長させる単結晶基板として、その表面が(100)面となるように切断、鏡面研磨したSi単結晶ウエハを用いた。鏡面表面は購入後40%フッ化アンモニウム水溶液により、エッチング洗浄を行った。なお、Si基板は、5ΩcmP型、直径2インチの円形基板を用いた。

【0137】真空槽内に設置された回転および加熱機構を備えた基板ホルダーに上記単結晶基板を固定し、真空蒸着槽を10⁻⁶Torrまで油拡散ポンプにより排気した後、基板洗浄面をSi酸化物を用いて保護するため、基板を20rpmで回転させ、酸素を基板付近にノズルから25cc/分の割合で導入しつつ、600℃にて加熱した。ここで、基板表面にSi酸化物膜が熱酸化で形成される。この方法で厚さ約1nmのSi酸化物膜を形成した。

【0138】次いで、その後、基板を900℃に加熱し回転させた。回転数は20rpmとした。このとき、ノズ

ルから酸素ガスを25cc/分の割合で導入し、基板上に金属Zrを蒸発源から蒸発させることにより、Zr金属酸化物の膜厚に換算して5nm供給し、1×1の表面構造を備えるSi表面処理基板を得た。この表面をRHEEDにより測定した図を図3に示す。

【0139】図3では入射方向[110]で測定したものであるが90°回転しても全くおなじパターンであった。すなわち、安定な1×1の表面構造をしたSi表面処理基板が得られていることが確認される。

【0140】さらに、このSi表面処理基板上に、基板温度900℃、回転数は20rpm、ノズルから酸素ガスを25cc/分の割合で導入した状態で金属Zrを蒸発源から供給することにより、膜厚10nmのZrO₂膜を、前記処理基板上に得た。

【0141】得られた薄膜について測定したX線の結果を図4に示す。図4にはZrO₂の(002)ピークが明瞭に観察されている。ZrO₂の結晶構造、対称性を反映した方位に強く配向した結晶膜が得られていることがわかる。図中にみられるピークは、一つの反射面のみからの反射であり、特にZrO₂膜においては従来例ではみられない単一配向性の高結晶性の膜であることがわかる。さらにこの反射のロッギングカーブの半値幅は0.7°(実測値)であり、配向性に優れることも確認できた。

【0142】さらに、図5にこの薄膜のRHEEDパターンを示す。電子線の入射方向はSi基板の[110]方向からのものを示した。この結果からわかるように、この構造の薄膜表面の回折パターンは、完全にストリークであるパターンである。この完全にストリークであるパターンは、ZrO₂が結晶性、表面性に優れるものであることを表わすものである。YSZ膜についても全く同じような結晶性、表面性のものが得られた。しかしZrO₂膜は、YSZにくらべ5倍の高抵抗を示し、絶縁性に優れることが判明した。また、得られたZrO₂膜について、表面のほぼ全体にわたって10箇所、JIS B 0610による十点平均粗さR_z(基準長さL:500nm)をAFMにより測定したところ、平均で0.70nm、最大で0.95nm、最小で0.10nm、測定箇所の90%で0.80nm以下と、分子レベルで平坦であった。

【0143】このようにして得られたZrO₂膜が形成されたSi単結晶基板を蒸着基板として、これらの蒸着基板上に、基板温度900℃、回転数は20rpm、ノズルから酸素ガスを25cc/分の割合で導入した状態で金属Baと金属Tiを1:1の割合で蒸発源から供給することにより、膜厚300nmのBaTiO₃膜を、前記蒸着基板上に得た。成膜初期には、TiのみをTiO₂膜厚換算で0.5nm供給した後、金属Baと金属Tiを1:1にして供給し、BaTiO₃の成膜速度を0.05nm/sとして2nm成膜後、さらに成膜速度を0.2nm/sと速度を上げて形成

した。

【0144】ZrO₂膜上に得られたBaTiO₃薄膜について測定したX線の結果を図6に示す。図6にはBaTiO₃(001)および(002)ピークが明瞭に観察されている。BaTiO₃の結晶構造、対称性を反映した方位に強く配向した(001)結晶膜が得られていることがわかる。とくにこれらのピークは、それぞれ一つの等価な反射面のみからの反射であり、単一配向性の高結晶性の膜であることがわかる。さらにこの反射のロッギングカーブの半値幅は、1.4°(実測値)であり配向性に優れることも確認できた。また、上記と同様にして測定したBaTiO₃薄膜のR_zは、測定した全箇所0.45nm以下であった。

【0145】さらに、図7にこの薄膜のRHEEDパターンを示す。電子線の入射方向はSi基板の[110]方向からのものを示した。この結果からわかるように、この構造の薄膜表面の回折パターンは、完全にストリークであるパターンである。この完全にストリークであるパターンは、BaTiO₃が結晶性、表面性に優れるものであることを表わすものである。ZrO₂膜に代わり、YSZ膜およびYの他の希土類金属元素(Scを含む)により安定化されたZrO₂膜上にも全く同じようにBaTiO₃膜が得られた。

【0146】図8に、この薄膜の断面TEM写真を示す。図には下からSi基板、SiO₂層、ZrO₂膜、BaTiO₃膜の順で形成されており、各結晶格子が観察できる。SiO₂層はアモルファス膜であり、ZrO₂膜、BaTiO₃膜を形成中に酸素の拡散により形成されたと思われる。この写真から、BaTiO₃がZrO₂上に介在物なく直接エピタキシャル成長していることがわかる。またZrO₂格子とBaTiO₃格子は3:4で格子整合されていることがよくわかる。また、Si基板、酸化物薄膜であるZrO₂を主成分とする薄膜、および配向薄膜であるBaTiO₃薄膜の結晶面の関係(すなわち面方位関係)は、TEM像、X線回折およびRHEEDからBaTiO₃(001)//Zr_{1-x}R_xO₂-δ(001)//Si(100)、かつBaTiO₃[100]//Zr_{1-x}R_xO₂-δ[100]//Si[010]で形成されていることが確認される。本発明で得られたBaTiO₃薄膜は、Si基板上でエピタキシャル成長した(001)BaTiO₃薄膜として、はじめて実現されたものである。さらにSrTiO₃およびBaTiO₃とSrTiO₃の固溶体についても、同様な方法を用いて作製し、X線回折およびRHEEDで評価したところ、全く同様なエピタキシャル膜が得られた。

【0147】また、得られたBaTiO₃を用いた積層薄膜について、比誘電率を測定したところ、1000で、高い値を示した。また、積層膜表面にPt電極、Si基板にAl電極を形成し、C-V特性を測定したところ、図9に示したようなヒステリシスが得られ、ヒステリシス幅は0.2Vで、すなわち0.2Vのメモリーウ

インドが得られたことになる。

【0148】さらにこの特性を利用し、積層薄膜をFETのゲート酸化膜に用いた素子を作製し、メモリー動作を確認した。

【0149】実施例2

上記実施例1において、BaTiO₃の膜厚を50nmとし、またその上に膜厚が300nmで、組成がSr_{0.25}Ba_{0.75}Nb₂O₆のSBN薄膜をスパッタリングにより基板温度800℃で形成し、SBN(001)/BaTiO₃(001)/ZrO₂(001)/Si(100)の積層薄膜を得た。その薄膜について測定したX線の結果を図10に示す。c面による反射のみが得られ単一配向膜であることがわかる。また、RHEEDを図11に示した。RHEEDパターンはストリークではないが、これらから、得られたSBN薄膜がc面単一配向膜で良好な結晶性を有している薄膜であることが分かる。全く同様にSBNに代わり、組成Pb_{0.38}Ba_{0.62}Nb₂O₃のPBN薄膜を形成し、PBN(001)/BaTiO₃(001)/ZrO₂(001)/Si(100)の積層薄膜を得た。PBNの場合、基板温度は650℃に設定して成膜した。得られた薄膜について測定したX線の結果を図12に示す。PBNもSBNと同様にc面単一配向であることがわかる。なお、SBN薄膜を900℃の基板温度で形成したものについては、RHEED測定とTEM評価とから、c面単一配向でかつSi基板との結晶軸方位関係がSBN[100]//Si[010]であることがわかった。

【0150】実施例3

実施例2と同様にしてPZT(001)/BaTiO₃(001)/ZrO₂(001)/Si(100)の積層薄膜を得た。BaTiO₃の膜厚を50nmとし、またPZTの膜厚を300nmとした。PZTは、スパッタリングにより基板温度室温で形成後、空气中700℃で10分アニールし結晶化膜を得た。

【0151】その薄膜について測定したX線の結果を図13に示す。PZTのc面による反射のみが得られ単一配向膜であることがわかる。また、図14にC-V特性を示した。この図からヒステリシスがみられ、約0.5Vのメモリーウインドが得られていることがわかる。この特性を利用し、本積層薄膜をトランジスタ(FET)のゲート酸化膜として素子(MFIS構造)を作製し、メモリー動作を確認した。

【0152】実施例4

実施例2と同様にしてPt(001)/BaTiO₃(001)/ZrO₂(001)/Si(100)の積層薄膜を得た。BaTiO₃の膜厚を100nmとし、またPtの膜厚を100nmとした。Ptは、蒸着により基板温度700℃で形成した。

【0153】その積層薄膜についての断面TEM写真を図15に、また、薄膜について測定したX線の結果を図16に示す。また、RHEEDを図17に示した。これらから、良好な膜質を有するエピタキシャルのPt(001)が得られていることが分かる。Ptに代わり、Ir、Os、Re、Pd、Rh、Ruおよびそれらの合金(Pt

合金も含む)についても、同様に作製した結晶Ptと同様に良質な膜質を有するエピタキシャル膜が得られた。

【0154】実施例5

実施例4のPtの上に更にBaTiO₃を300nm形成して、組成BaTiO₃(001)/Pt(001)/BaTiO₃(001)/ZrO₂(001)/Si(100)の積層薄膜を得た。この薄膜のRHEED、X線回折およびD-Eヒステリシス特性線をそれぞれ図18、図19および図20に示した。X線回折からBaTiO₃膜はc面単一配向膜であることが確認でき、またRHEEDからSi基板との軸方位関係は、BaTiO₃[100]//Si[010]であることがわかる。また、上記と同様にして測定したRzは、測定した全箇所0.50nm以下であった。D-Eヒステリシスは、BaTiO₃膜上にPt電極を蒸着し、この電極とBaTiO₃膜の下地のPt

(001)膜を電極にして、ソーヤタワー回路を用いて測定した。比誘電率は、D-Eヒステリシス測定と同様な電極を用い、インピーダンスアナライザにより100kHzで測定したところ、1000であった。さらにこのD-Eヒステリシスを利用し、FETとともにSi基板上にメモリーセルを作製し、メモリー動作を確認した。

【0155】実施例6

実施例4のPtの上に更にSBN、PBN(実施例2と同じ)を300nmの厚さに形成して、組成SBN(001)/Pt(001)/BaTiO₃(001)/ZrO₂(001)/Si(100)の積層薄膜およびPBN(001)/Pt(001)/BaTiO₃(001)/ZrO₂(001)/Si(100)の積層薄膜を得た。ただし、SBN、PBN形成時の基板温度はそれぞれ800℃、650℃とし、形成後、空气中において750℃で10分間アニール処理を施した。SBN薄膜のRHEED、X線回折およびD-Eヒステリシス特性線をそれぞれ図21、図22および図23に示した。PBN薄膜のX線回折を図24に示した。X線回折よりSBNおよびPBN薄膜はc面単一配向膜であることがわかる。RHEEDからSi基板との軸方位関係は、SBN[100]//Si[010]、PBN[100]//Si[010]であることがわかった。比誘電率は、SBNが200、PBNが310であった。さらにこのD-Eヒステリシスを利用しFETとともにSi基板上にメモリーセルを作製し、メモリー動作を確認した。

【0156】実施例7

実施例1においてBaTiO₃の膜厚を50nmとしたBaTiO₃(001)/ZrO₂(001)/Si(100)積層膜、実施例4のPt(001)/BaTiO₃(001)/ZrO₂(001)/Si(100)積層膜を作製し、これら基板とした。ただし、実施例1、4では、ZrO₂膜の成膜速度を0.06nm/sとしたが、本実施例では0.03nm/sとした。この結果、ZrO₂膜の上記Rzは、測定した全箇所0.80nm以下であり、測定箇所の80%で0.40nm以下であった。

【0157】真空槽中で基板を700℃に加熱し、20rpmで回転させた。そして、ECR酸素源からラジカル酸素ガスを10cc/分の割合で導入し、基板上にBi₂O₃、

TiO_x ($x=1.67$) をそれぞれの蒸発源から蒸発させることにより、膜厚 300nm の $Bi_4Ti_3O_{12}$ 酸化物膜を形成した。蒸発源からの供給は、 $Bi_2O_3 : TiO_x$ のモル比が $2:3$ となるように制御しながら行った。これにより、 $Bi_4Ti_3O_{12}/BaTiO_3(001)/ZrO_2(001)/Si(100)$ 、 $Bi_4Ti_3O_{12}/Pt(001)/BaTiO_3(001)/ZrO_2(001)/Si(100)$ の積層薄膜を得た。

【0158】図25に、 $Bi_4Ti_3O_{12}/Pt(001)/BaTiO_3(001)/ZrO_2(001)/Si(100)$ のRHEEDパターンを、図26にX線回折の結果を示す。得られた $Bi_4Ti_3O_{12}$ は、X線回折からc面単一配向膜であり、RHEEDからエピタキシャル膜であることが確認でき、さらにSi基板との方位関係は $Bi_4Ti_3O_{12} [100]//Si[010]$ であることがわかる。なお、 $BaTiO_3(001)$ 膜上に形成した $Bi_4Ti_3O_{12}$ 膜についても、X線回折およびRHEEDの結果は同様であった。

【0159】また、 $Bi_4Ti_3O_{12}(001)/BaTiO_3(001)/ZrO_2(001)/Si(100)$ 構造の試料表面にPt電極、Si基板にAl電極を形成し、C-V特性を測定したところ、図27に示したようなヒステリシスが得られ、ヒステリシス幅は 0.3V で、すなわち 0.3V のメモリーウインドが得られたことになる。さらにこの特性を利用し、積層薄膜をFETのゲート酸化膜に用いた素子を作製し、メモリー動作を確認した。

【0160】実施例 8

実施例1において $BaTiO_3$ の膜厚を 50nm とした $BaTiO_3(001)/ZrO_2(001)/Si(100)$ 積層膜、実施例4の $Ir(001)/BaTiO_3(001)/ZrO_2(001)/Si(100)$ 積層膜を作製し、これらを基板とした。ただし、これらの基板の ZrO_2 膜の形成条件は、実施例7と同様とした。

【0161】真空槽中で基板を 700°C に加熱し、 20rpm で回転させた。そして、ECR酸素源からラジカル酸素ガスを 10cc/分 の割合で導入し、基板の上に Bi_2O_3 、Sr金属、 Nb_2O_5 をそれぞれの蒸発源から蒸発させることにより、膜厚 300nm の $Bi_2SrNb_2O_9$ 酸化物膜を形成した。蒸発源からの供給は、 $Bi_2O_3 : Sr:Nb_2O_5$ のモル比が $1:1:1$ となるように制御しながら行った。これにより、 $Bi_2SrNb_2O_9/BaTiO_3(001)/ZrO_2(001)/Si(100)$ 、 $Bi_2SrNb_2O_9/Ir(001)/BaTiO_3(001)/ZrO_2(001)/Si(100)$ の積層薄膜を得た。

【0162】図28に、 $Bi_2SrNb_2O_9/Ir(001)/BaTiO_3(001)/ZrO_2(001)/Si(100)$ のRHEEDパターンを、図29にX線回折の結果を示す。得られた $Bi_2SrNb_2O_9$ は、X線回折からc面単一配向膜であり、RHEEDからエピタキシャル膜であることが確認でき、さらにSi基板との方位関係は $Bi_2SrNb_2O_9 [100]//Si[010]$ であることがわかる。 $BaTiO_3(001)$ 膜上に形成した $Bi_2SrNb_2O_9$ 膜についても、X線回折およびRHEEDの結果は同様であった。

【0163】また、 $Bi_2SrNb_2O_9(001)/BaTiO_3(001)/ZrO_2(001)/Si(100)$ 構造の試料を真空中 650°C 、10分間アニール後、表面にPt電極、Si基板にAl電極を形成し、C-

V特性を測定したところ、図30に示したようなヒステリシスが得られ、ヒステリシス幅は 0.35V で、すなわち 0.35V のメモリーウインドが得られたことになる。さらにこの特性を利用し、積層薄膜をFETのゲート酸化膜に用いた素子を作製し、メモリー動作を確認した。

【0164】なお、以上の効果は、上記以外の他のペロブスカイト膜ないしタングステンブロンズ膜、あるいは上記以外の他の材質の導電性エピタキシャル層や酸化物薄膜でも同様に実現した。

【0165】

【発明の効果】本発明による製造方法は、エピタキシャル成長した $(001)BaTiO_3$ 薄膜等のc面向向単純ペロブスカイト薄膜などを ZrO_2 を主成分とする酸化物薄膜を介してSi基板上で得ることを可能としたものであり、不純物の介在の余地のない、しかも制御しやすい操作条件で、再現性よく高品質にさらに直径2インチ以上の基板全面の大面积に形成することができるもので、工業的に利用価値の高いものである。具体的には、そのままの積層薄膜構造で半導体プロセスにより加工し、従来の SiO_2 を代替することによりDRAM用のコンデンサおよびゲートとして構成が可能である。さらに本基板上に機能膜としてSiを形成することによりSOIデバイスとして応用でき、また強誘電体、超電導体の特性を利用することにより、不揮発性メモリ、赤外線センサ、光変調器、光スイッチ、OEIC、SQUID、ジョセフソン素子、超電導トランジスタ、電磁波センサおよび超電導配線LSIが作製できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の電子デバイス用基板の製造方法に用いられる蒸着装置の1例を示す図である。

【図2】(a)は 1×1 の表面構造のRHEEDパターンを示す模式図であり、(b)は 2×1 、 1×2 あるいはこれらが混合している場合のRHEEDパターンを示す模式図である。

【図3】Zr金属と酸素により形成された 1×1 の表面構造を有するSi基板の表面構造を示す図面代用写真であって、RHEEDパターンを示すものであり、Si単結晶 $[110]$ 方向から電子線を入射した回折パターンである。

【図4】Si (100) 基板上に得られた ZrO_2 の膜構造のX線回折図である。

【図5】Si (100) 基板上に得られた ZrO_2 の結晶構造を示す図面代用写真であって、Si単結晶基板の $[110]$ 方向から電子線を入射した場合のRHEED回折パターンを示す図である。

【図6】 $ZrO_2(001)/Si(100)$ 基板上に得られた $BaTiO_3$ 膜のX線回折図である。

【図7】 $ZrO_2(001)/Si(100)$ 基板上に得られた $BaTiO_3$ 膜の結晶構造を示す図面代用写真であって、Si単結晶基

板の[110]方向から電子線を入射した場合のRHEED回折パターンを示す図である。

【図8】 $\text{ZrO}_2(001)/\text{Si}(100)$ 基板上に得られた BaTiO_3 膜の断面TEM写真である。

【図9】 $\text{BaTiO}_3/\text{ZrO}_2/\text{Si}$ 積層構造(MOS構造)のC-V特性である。

【図10】 $\text{BaTiO}_3(001)/\text{ZrO}_2(001)/\text{Si}(100)$ 基板上に得られたSBN膜のX線回折図である。

【図11】 $\text{BaTiO}_3(001)/\text{ZrO}_2(001)/\text{Si}(100)$ 基板上に得られたSBN膜の結晶構造を示す図面代用写真であって、Si単結晶基板の[110]方向から電子線を入射した場合のRHEED回折パターンを示す図である。

【図12】 $\text{BaTiO}_3/\text{ZrO}_2/\text{Si}(100)$ 基板上に得られたPBN膜のX線回折図である。

【図13】 $\text{BaTiO}_3(001)/\text{ZrO}_2(001)/\text{Si}(100)$ 基板上に得られたPZT膜のX線回折図である。

【図14】 $\text{PZT}(001)/\text{BaTiO}_3(001)/\text{ZrO}_2(001)/\text{Si}(100)$ 積層構造(MOS構造)のC-V特性である。

【図15】 $\text{BaTiO}_3(001)/\text{ZrO}_2(001)/\text{Si}(100)$ 基板上に得られたPt膜の断面TEM写真である。

【図16】 $\text{BaTiO}_3(001)/\text{ZrO}_2(001)/\text{Si}(100)$ 基板上に得られたPt膜のX線回折図である。

【図17】 $\text{BaTiO}_3(001)/\text{ZrO}_2(001)/\text{Si}(100)$ 基板上に得られたPt膜の結晶構造を示す図面代用写真であって、Si単結晶基板の[110]方向から電子線を入射した場合のRHEED回折パターンを示す図である。

【図18】 $\text{Pt}(001)/\text{BaTiO}_3(001)/\text{ZrO}_2(001)/\text{Si}(100)$ 基板上に得られた BaTiO_3 膜の結晶構造を示す図面代用写真であって、Si単結晶基板の[110]方向から電子線を入射した場合のRHEED回折パターンを示す図である。

【図19】 $\text{Pt}(001)/\text{BaTiO}_3(001)/\text{ZrO}_2(001)/\text{Si}(100)$ 基板上に得られた BaTiO_3 膜のX線回折図である。

【図20】 $\text{Pt}(001)/\text{BaTiO}_3(001)/\text{ZrO}_2(001)/\text{Si}(100)$ 基板上に得られた BaTiO_3 膜のD-Eヒステリシス特性である。

【図21】 $\text{Pt}(001)/\text{BaTiO}_3(001)/\text{ZrO}_2(001)/\text{Si}(100)$ 基板上に得られたSBN膜の結晶構造を示す図面代用写真であって、Si単結晶基板の[110]方向から電子線を入射した場合のRHEED回折パターンを示す図である。

【図22】 $\text{Pt}(001)/\text{BaTiO}_3(001)/\text{ZrO}_2(001)/\text{Si}(100)$ 基

板上に得られたSBN膜のX線回折図である。

【図23】 $\text{Pt}(001)/\text{BaTiO}_3(001)/\text{ZrO}_2(001)/\text{Si}(100)$ 基板上に得られたSBN膜のD-Eヒステリシス特性である。

【図24】 $\text{Pt}(001)/\text{BaTiO}_3(001)/\text{ZrO}_2(001)/\text{Si}(100)$ 基板上に得られたPBN膜のX線回折図である。

【図25】 $\text{Pt}(001)/\text{BaTiO}_3(001)/\text{ZrO}_2(001)/\text{Si}(100)$ 基板上に得られた $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 膜の結晶構造を示す図面代用写真であって、Si単結晶基板の[110]方向から電子線を入射した場合のRHEED回折パターンを示す図である。

【図26】 $\text{Pt}(001)/\text{BaTiO}_3(001)/\text{ZrO}_2(001)/\text{Si}(100)$ 基板上に得られた $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 膜のX線回折図である。

【図27】 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}(001)/\text{BaTiO}_3(001)/\text{ZrO}_2(001)/\text{Si}(100)$ 積層構造(MOS構造)のC-V特性である。

【図28】 $\text{Ir}(001)/\text{BaTiO}_3(001)/\text{ZrO}_2(001)/\text{Si}(100)$ 基板上に得られた $\text{Bi}_2\text{SrNb}_2\text{O}_9$ 膜の結晶構造を示す図面代用写真であって、Si単結晶基板の[110]方向から電子線を入射した場合のRHEED回折パターンを示す図である。

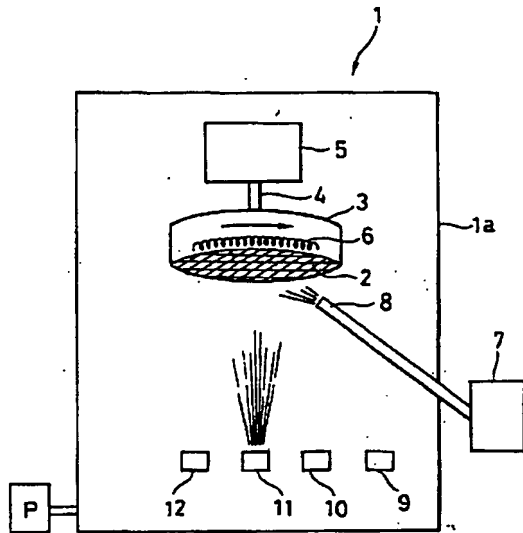
【図29】 $\text{Ir}(001)/\text{BaTiO}_3(001)/\text{ZrO}_2(001)/\text{Si}(100)$ 基板上に得られた $\text{Bi}_2\text{SrNb}_2\text{O}_9$ 膜のX線回折図である。

【図30】 $\text{Bi}_2\text{SrNb}_2\text{O}_9(001)/\text{BaTiO}_3(001)/\text{ZrO}_2(001)/\text{Si}(100)$ 積層構造(MOS構造)のC-V特性である。

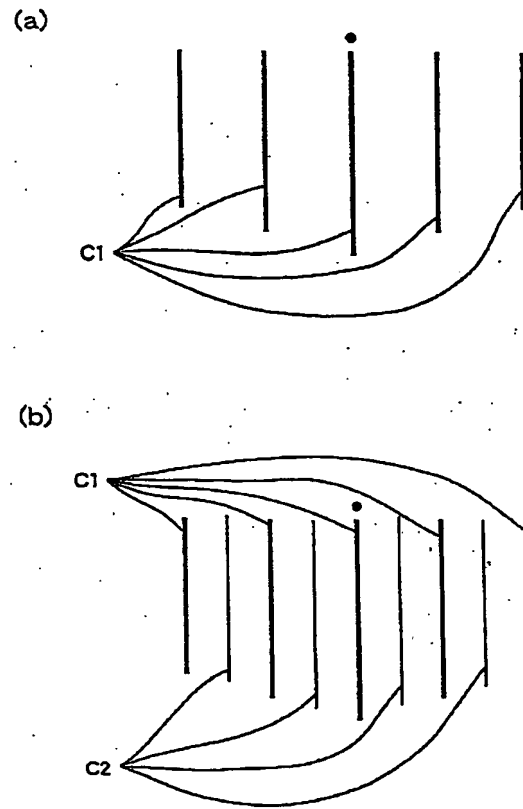
【符号の説明】

- 1 蒸着装置
- 1 a 真空槽
- 2 単結晶基板
- 3 ホルダ
- 4 回転軸
- 5 モータ
- 6 ヒータ
- 7 酸化性ガス供給装置
- 8 酸化性ガス供給口
- 9 Ba 蒸発部
- 10 Ti 蒸発部
- 11 Zr 蒸発部
- 12 希土類金属元素蒸発部
- P 真空ポンプ

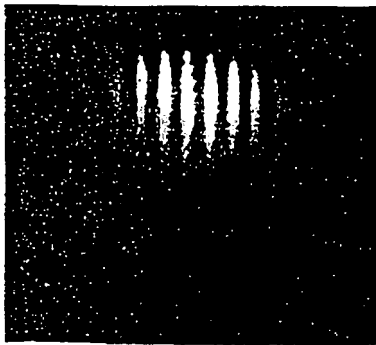
【図1】



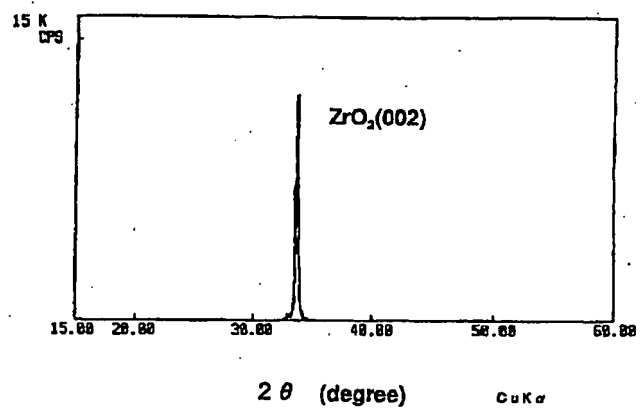
【図2】



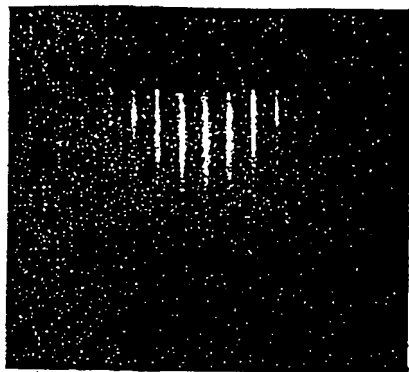
【図3】



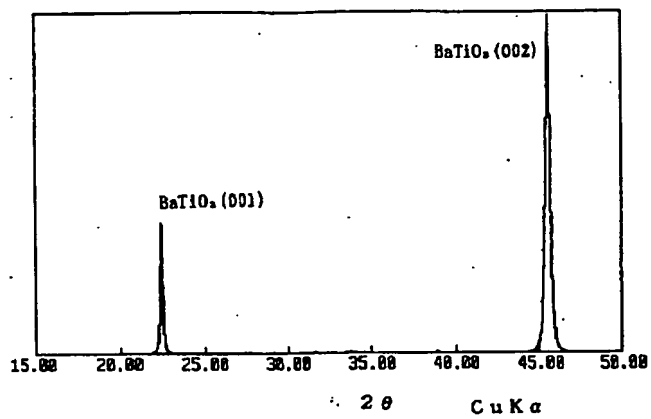
【図4】



【図5】

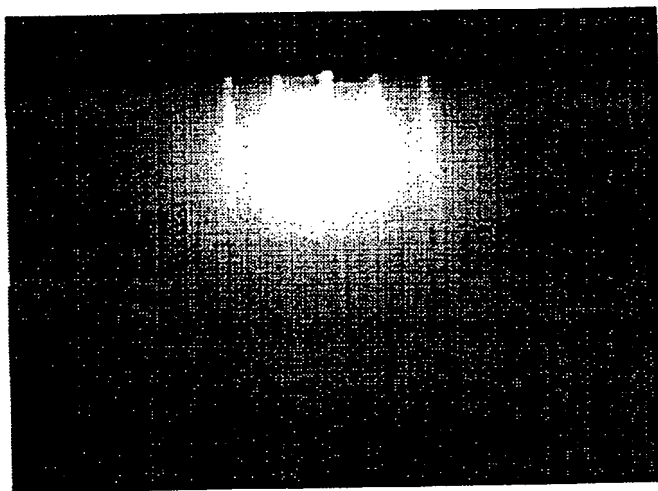


【図6】

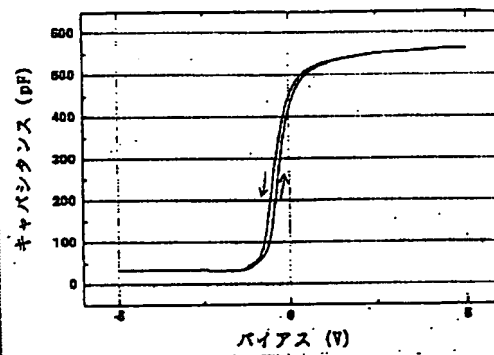


【図7】

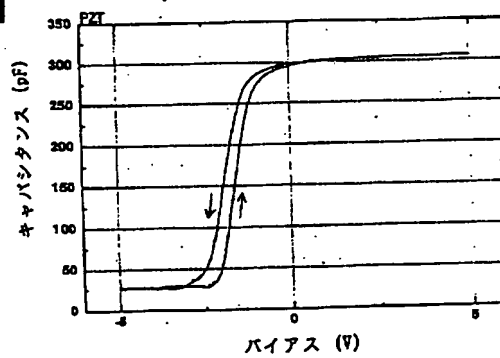
図面代用写真



【図9】

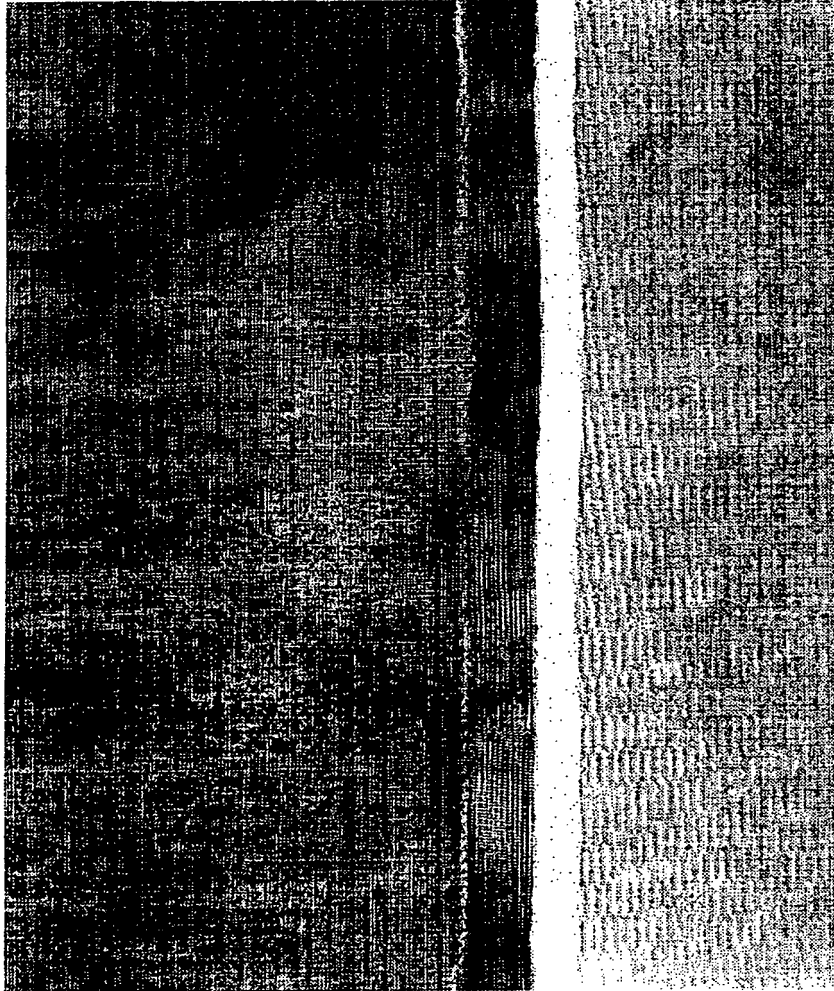


【図14】



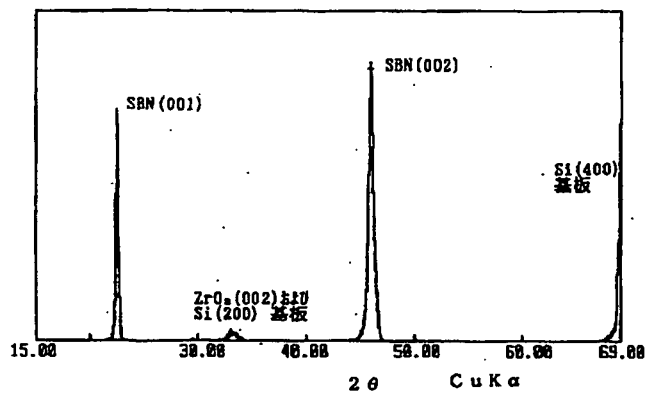
【図8】

図面代用写真

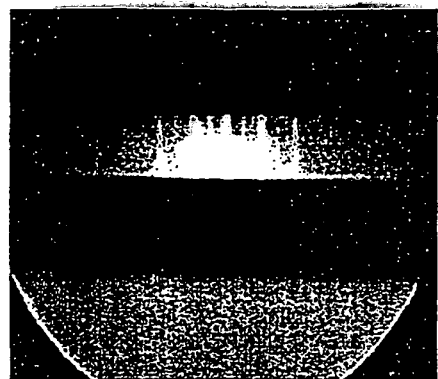


1.300.000x

【図10】

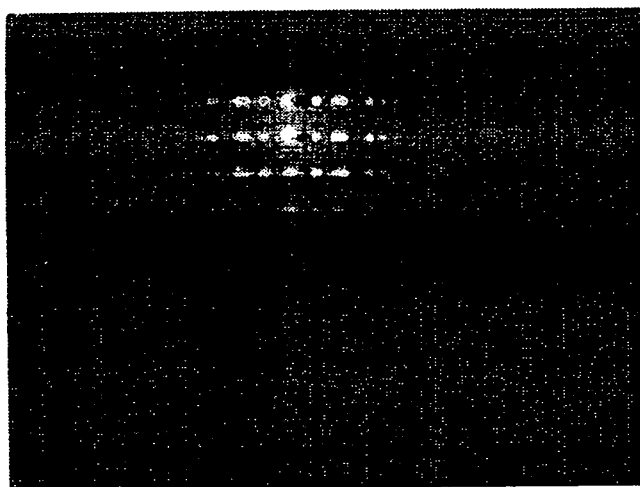


【図25】

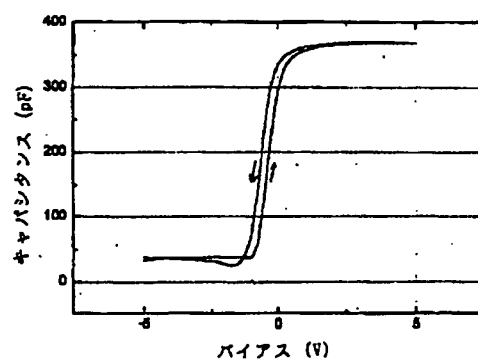


【図11】

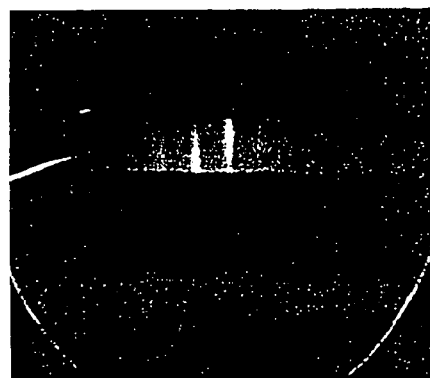
図面代用写真



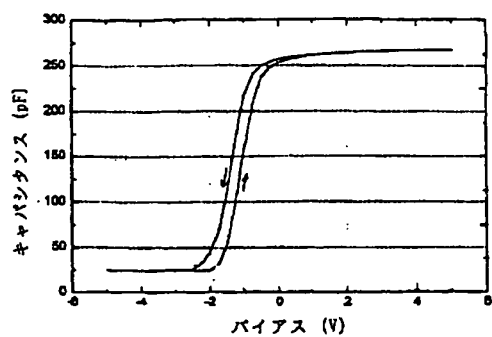
【図27】



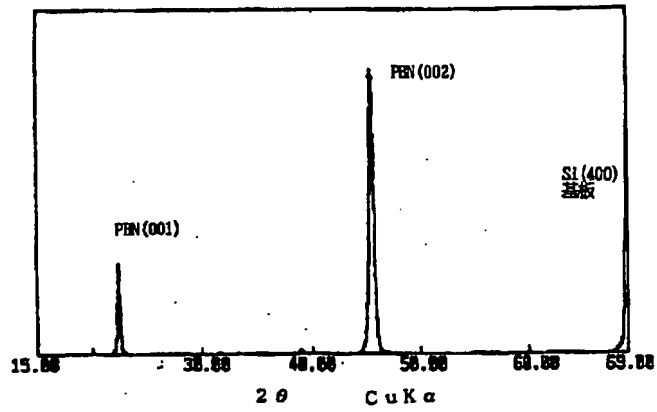
【図28】



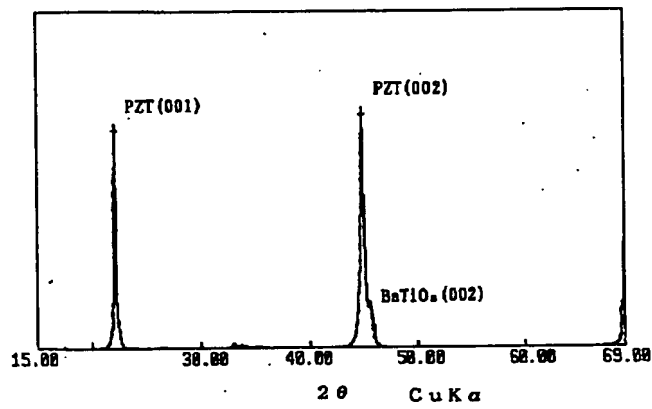
【図30】



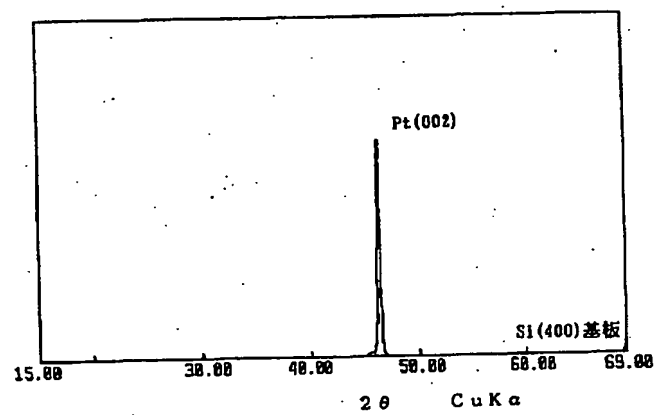
【図12】



【図13】



【図16】



【図15】

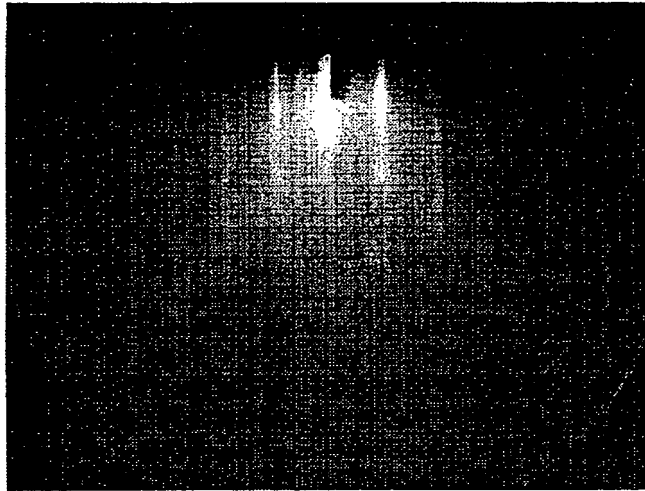
写真用代用面図



140,000x

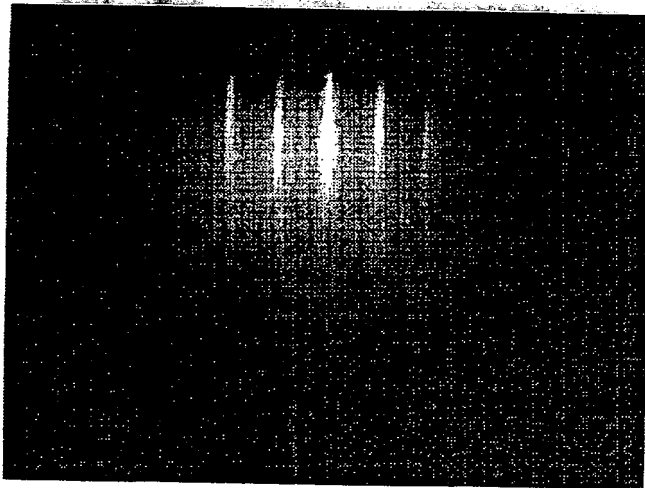
【図17】

図面代用写真

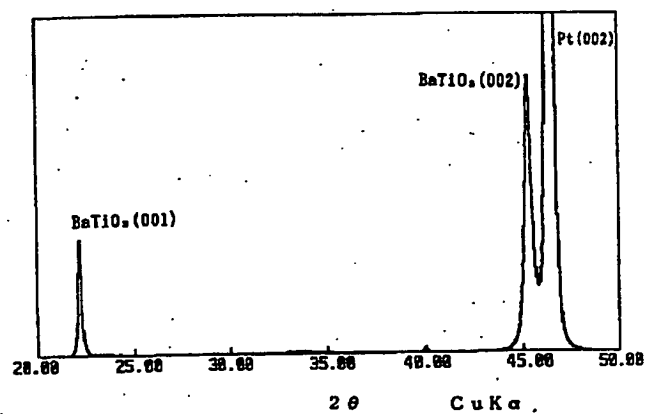


【図18】

図面代用写真

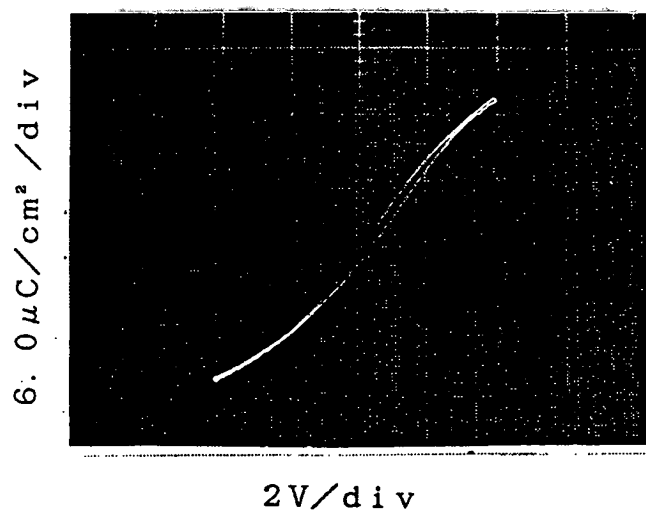


【図19】



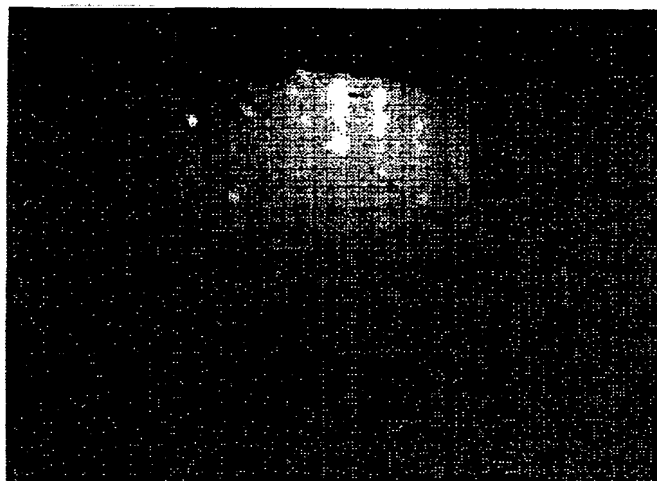
【図20】

図面代用写真

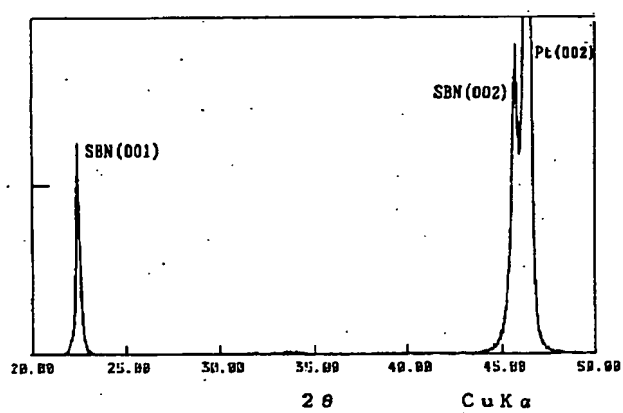


【図21】

図面代用写真

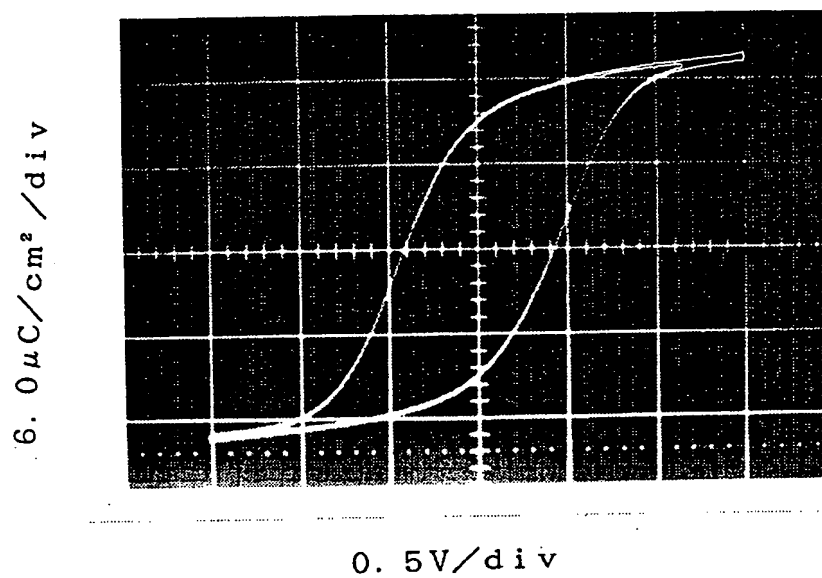


【図22】

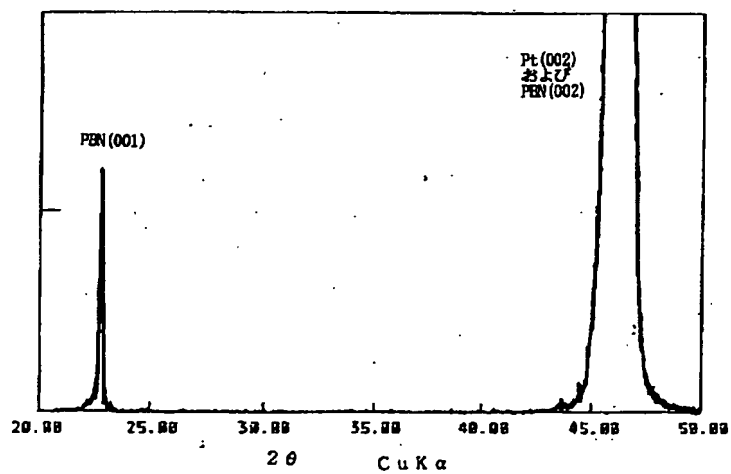


【図23】

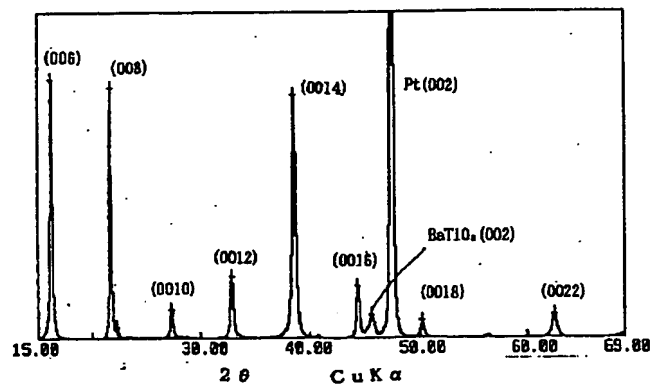
図面代用写真



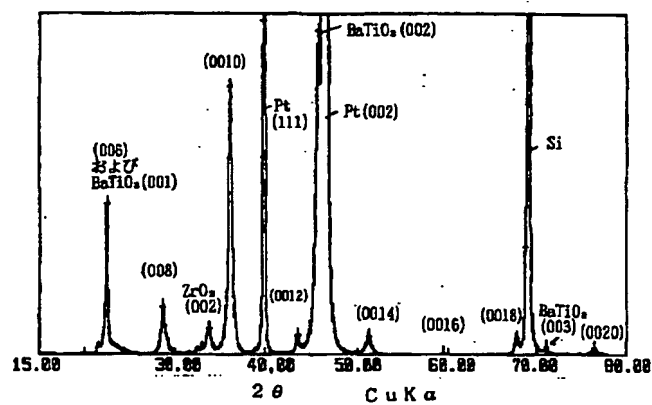
【図24】



【図26】



【図29】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶
H O 1 L 21/8242
39/02
39/24
// H O 1 L 21/316

識別記号 庁内整理番号
Z A A
Z A A

F I
H O 1 L 39/24
21/316
27/10

技術表示箇所

Z A A W
M
6 5 1